

戦略的創造研究推進事業(ALCA)  
特別重点技術領域「次世代蓄電池」  
研究開発課題名「無機固体電解質を用いた全固体  
リチウム二次電池の創出」

## 終了報告書

研究開発期間 平成25年7月～令和5年3月

研究開発代表者:辰巳砂 昌弘  
(公立大学法人大阪 大阪公立大学、  
学長)

## ○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：大阪公立大学 学長 辰巳 砂 昌弘

研究開発課題名：無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の創出

### 1. 研究開発の目的(硫化物型サブチーム)

低炭素社会の実現には、安心・安全な蓄電デバイスを開発し、ガソリン車を電気自動車に置き換えていくことが有効である。全固体電池は、可燃性の電解液を使用しないため、液漏れの心配がなく安全性の高い電池として、期待が集まっている。本プロジェクトの目標は、高性能な固体電解質、正負極材料の開発と全固体電池のデバイス化に有用な要素技術の開発により、実用化の加速に貢献することである。最も大きな課題は、いかにして固体の電池材料同士を接合するかという点である。研究成果を学会や論文で発表するだけではなく、最終的に製品化を図る民間企業への橋渡しが重要である。

### 2. 研究開発の概要(硫化物型サブチーム)

#### (1)内容:

大型・高出力電池に適した「硫化物型全固体電池」と小型・高信頼電池に適した「酸化物型全固体電池」の2つのサブチームに分けて研究を行った。「硫化物型全固体電池」の前半5年間はリチウムイオン電池の全固体化の研究に重心を置いた。世界の全固体電池の研究開発を牽引してきた材料化学の研究者に加えて、粉体プロセスやシート化プロセスの研究者、構造解析のスペシャリストを交え、材料開発、高度解析、全固体電池のデバイス化要素技術をすべて取り入れたチーム研究を行った。後半5年間は、さらに次世代の高エネルギー密度の電池として期待される全固体リチウム-硫黄電池の研究に重心をシフトした。取り組むべき課題は、硫黄系正極と金属リチウム系負極の高出力化と長寿命化、そして各種デバイス化要素技術である。金属 Li を使いこなすための耐還元性固体電解質の開発と界面安定化、絶縁性の硫黄に導電性を付与する正極材料の開発、量産可能な各種材料合成プロセスの開発、シート型全固体電池の試作に取り組んだ。

#### (2)成果:

世界最高レベルの導電率を持つ硫化物系固体電解質の開発、固体電解質の液相合成プロセスの開発、乾式プロセスでの電極-電解質複合粒子の開発、高電位正極活物質-固体電解質界面の安定化、固体電解質の薄層化技術の開発など、これまでになかった新技術の創出を行った。研究開発初期は、作動が困難であったシート型の全固体電池の性能支配因子の特定と解決を繰り返すことによって、エネルギー密度を高めた。固体電解質探索の過程で得られた材料情報をデータベースとして蓄積し、今後、計算科学と新物質探索を連携していくための基盤を構築した。放射光測定などによるリチウムデンドライト析出に伴う短絡機構の解明や、耐還元性固体電解質の開発、界面安定化、適切な拘束圧の設定によって、全固体リチウム-硫黄電池においても、研究開発当初の数倍の電流密度での作動が可能になった。正極材料ベースでは実用レベルの高電流密度での作動(60℃、10 C レート)も実証した。

#### (3)今後の展開:

従来のリチウムイオン電池用の電極活物質を用いた全固体電池については、技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター(LIBTEC)と連携して進展させ、NEDO SOLiD-EV プロジェクトに移管した。全固体リチウムイオン電池は、自動車メーカー各社が全固体電池を搭載した電気自動車の本格実用化を目指し開発を進めている。本格実用化に向けて今後も後継 JST および NEDO の連携プロジェクトで、産学連携による研究開発が期待される。本研究開発の進展によって全固体リチウム硫黄電池の実現可能性が広がってきた。正極材料は実用化レベルの性能も確認されつつあり、シート化技術などのデバイス化要素技術への展開が望まれる。

## 1.研究開発の目的(酸化物型サブチーム)

リチウムイオン電池の誕生は、携帯機器の普及と情報化社会の構築につながり、現在ではエネルギーの高効率利用と通じた低炭素社会の実現を期待させるものでもある。しかしながら、移動体の電動化や再生可能エネルギーの貯蔵に用いられる蓄電池には、民生用途とは比較にならないほどの長寿命と、高い安全性が必要とされる。電池性能の低下につながる副反応を引き起こす拡散種がなく、不燃性の電解質を採用する全固体電池はこれらの要請を満たすものと期待されており、中でも化学的安定性が比較的高い酸化物の固体電解質を用いる全固体電池の実現が強く要望されている。

## 2.研究開発の概要(酸化物型サブチーム)

### (1) 内容:

酸化物型全固体電池サブチームでは、プロジェクト開始当初以前に室温作動が可能となっていた薄膜電池のマルチスケール化、焼結プロセスで作製することはできるものの実用性能を達成してはいなかったバルク型電池の低抵抗化の2つのアプローチで研究を開始した。また、個別の開発技術としては、充放電にともなう体積変化の小さな電極活物質や新規電解質の探索、全固体電池が真空中でも動作可能であるという点を生かしたその場計測技術などをテーマとして設定した。薄膜電池のマルチスケール化では、2018年度までにフラックス法を用いた室温作動型全固体電池の開発に成功し、プロジェクト終了に向けた段階では、安全性・長期耐久性の要求が最も大きな大型全固体電池への展開を見据え、焼結・粉体プロセスの研究者、新規固体電解質探索の研究者を増強し、バルク型の全固体電池に研究を集中した。

### (2) 成果:

LISICON 型固体電解質を採用する全固体電池の開発では、LISICON 型固体電解質が  $\text{LiCoO}_2$  や NMC などの層状構造酸化物に対して高温でも安定であることを見出し、一方の負極については  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  と複合化した固体電解質を使用することで黒鉛負極、シリコン負極の採用を可能とした。さらにガーネット型固体電解質と複合化することで LISICON 型固体電解質のイオン伝導度を補い、室温での電池動作を達成した。ガーネット型固体電解質を採用する全固体電池の開発では、固体電解質における Bi 置換、あるいは鉛比重合法による前駆体微粒子を経由する固体電解質の微粒子化により焼結温度の低温化に成功し、活物質と固体電解質の反応を抑制することで、室温作動可能な全固体電池を実現した。固体電解質の探索では、インフォマティックスの有効性を確認し、それに基づいた新規な固体電解質探索法を構築した。分析・計算法の開発では、複合電極内の反応分布を *operando* 測定する CT-XAFS 法を開発し、投影型 CT-XAFS では複合電極全体にわたる広範囲な反応分布を、結像型完全 CT-XAFS では粒子内の反応分布まで可視化することに世界で初めて成功した。

### (3) 今後の展開:

室温で動作するバルク型酸化物型全固体電池の基本構成を確立したことは本研究の大きな成果であり、新規固体電解質開発などを通じた性能向上により本プロジェクト成果の社会実装が期待される。

## ○Report summary (English)

Principal investigator: Masahiro Tatsumisago, President of Osaka Metropolitan University

R & D title: Development of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Inorganic Solid Electrolytes (Sulfide-Type All-Solid-State Battery Team)

### 1. Purpose of R & D (Sulfide subteam)

The development of safe and reliable energy storage devices and the replacement of gasoline-powered vehicles with electric vehicles will be effective in realizing a low-carbon society. Since all-solid-state batteries do not use flammable electrolyte, they are highly anticipated as a safe battery with no risk of leakage. The goal of this project is to develop high-performance solid electrolytes, positive and negative electrode materials, and elemental technologies useful for producing all-solid-state batteries. The most significant challenge is how to contact "solid" battery materials together. It is important not only to present research results at conferences and in papers, but also to bridge the gap to manufacturing companies.

### 2. Outline of R & D (Sulfide subteam)

#### (1) Contents:

The first five years research focused on the development of all-solid-state lithium-ion batteries. In addition to researchers in materials chemistry, who have been leading the world's all-solid-state battery R&D, researchers in powder and sheet processes and specialists in structural analysis were involved in the team research. In the latter five years, the team further shifted its focus to research on all-solid-state lithium-sulfur batteries, which are expected to be the next generation of high energy density batteries. The issues to be addressed are higher output and longer life of the sulfur-based positive electrode and metallic lithium negative electrode. We conducted the research on the development of reduction-resistant solid electrolytes and interface stabilization to master metallic lithium, the development of sulfur-based materials that increase conductivity of insulating sulfur, the development of various material synthesis processes that enable mass production, and the trial manufacture of sheet-type all-solid-state batteries.

#### (2) Achievements:

We have created new technologies that had never existed before, such as development of sulfide-based solid electrolytes with the highest conductivity, development of liquid-phase synthesis processes for solid electrolytes, development of electrode-electrolyte composite particles in a dry process, stabilization of the high-potential electrode active material-solid electrolyte interface, development of thin-layer technology for solid electrolytes. The energy density of sheet-type all-solid-state batteries, which were difficult to construct and operate in the early stages of R&D, has been increased. Material information of developed solid electrolyte exploration was accumulated as a database, and a basis for future collaboration between computational science and new material exploration was established.

The all-solid-state lithium-sulfur battery now operate at several times higher current density than that of our initial battery by clarifying the short-circuit mechanism caused by lithium dendrite through stabilizing the interface by reduction-resistant solid electrolytes and setting appropriate constraint pressure. Operation at high current densities at practical levels (60°C, 10 C rate) was also demonstrated for positive composite electrodes.

#### (3) Future developments:

All-solid-state batteries using electrode active materials for conventional lithium-ion batteries were advanced in collaboration with LIBTEC, a technology research association, and transferred to the NEDO SOLiD-EV project. All-solid-state lithium-ion batteries are being developed by automobile manufacturers with the aim of realizing full-scale commercialization of electric vehicles equipped with all-solid-state batteries.

## 1. Purpose of R & D (Oxide subteam)

Lithium-ion batteries have contributed to spread of mobile devices and establishment of an information society, and they are expected to realize a low-carbon society through efficient use of energy. However, much longer lifespan and higher safety are required for the batteries that electrify vehicles and store renewable energy. Solid state batteries are anticipated to meet these requirements, because solid electrolytes do not have diffusive species that cause side reactions leading to deterioration, and they are non-flammable. Especially, solid-state batteries with oxide electrolytes are strongly required due to their relatively high chemical stability.

## 2. Outline of R & D (Oxide subteam)

### (1) Contents:

Two approaches for realizing oxide-based solid-state batteries in the beginning of the projects were providing scalability to thin-film batteries, which were already operatable at room temperature, and lowering internal resistance of bulk-type batteries assembled by sintering process. We also started development of active materials that show small volume change during electrode reaction and in-situ characterization techniques. We have developed a flux method as the scalable process by FY2018 and by assigned new researchers specialized in process and exploration of new solid electrolytes to realize bulk-type batteries by the end of this project

### (2) Achievements:

In the development of solid-state batteries with LISICON-type solid electrolytes, we have found that the solid electrolytes do not react with cathode materials with layered structure in the sintering temperatures. We have succeeded in employing graphite and silicon anodes in the solid-state batteries. Introducing garnet-type solid electrolytes for enhancing ionic conductivities has made the batteries operatable at room temperature. In the development of solid-state batteries with garnet-type solid electrolytes, we have lowered the sintering temperature of the electrolytes by introducing Bi or reducing particle size, which enables room-temperature operation of the solid-state batteries. We have also established exploration procedure of novel solid electrolytes based on materials informatics and developed CT-XANES that visualizes spatial distribution of electrode reactions in solid-state batteries *in operando*.

### (3) Future developments:

We have established basic designs of oxide-based solid-state batteries that are operatable at room temperature in this project. Further improvements in the battery performance are necessary for the social implementation, which will be achieved by optimization of the battery design and development novel solid electrolytes.