



報道機関各位

東京工業大学広報・社会連携本部長
岡田 清

超イオン導電特性を示す安価かつ汎用的な固体電解質材料を発見

— 全固体リチウムイオン電池の実用化を加速 —

【要点】

- 液体の電解質に匹敵するイオン伝導率^[用語1] 11 mScm^{-1} を持つ新たな固体電解質材料を発見
- 高価なゲルマニウムを使う既発見の固体電解質に比べ、安価かつ汎用的なスズとケイ素を組み合わせる組成
- 様々な用途に応じた全固体リチウムイオン電池開発^[用語2]の選択肢が広がり実用化を加速

【概要】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系の菅野了次教授らの研究グループは、全固体リチウムイオン電池（以下、全固体電池）の実用化を加速させる新たな固体電解質を発見した。菅野グループでは、2011年にイオン伝導率が高い固体電解質であるLGPS物質系^[用語3]を発見し、2016年にはその派生の固体電解質材料を発見している。しかし、これらは高価な元素であるゲルマニウム(Ge)を用いたり、塩素(Cl)などを用いた特異な組成に限られており、電気化学的な不安定性も課題であった。新電解質は、スズ(Sn)やケイ素(Si)という単独では十分な性能を発揮できない元素を組み合わせる組成し、液体の電解質に匹敵する 11 mScm^{-1} を持つイオン伝導率を示す超イオン伝導体^[用語4]である。新電解質の発見に際しては、擬似三成分系と呼ばれる手法で材料探索を行うことにより、十分な性能を持つ電解質の開発が可能であり、その組み合わせによって既存材料の課題を解決するさらなる電解質の発見もあり得ることを提示した。全固体電池のキーテクノロジーとなる固体電解質の物質群の多様性を拡大することで、全固体電池設計の幅も大きく広がり、実用化が加速すると期待される。

これらの成果は、米国科学誌「Chemistry of Materials」に、2017年7月10日掲載されます。

●背景

電気自動車やスマートフォンなどを駆動するリチウムイオン電池の電解質には液体が使われており容量、コスト、安全性などが課題となっている。このため、固体の電解質を開発し、高容量かつ高出力で安全性に優れた全固体型リチウムイオン電池を実現することが急務である。固体の電解質は液体の電解質に比べて電気の伝導率（イオン伝導率）が低く、その結果、固体電池は液系電池と比べて出力が低いことが課題とされていた。2011年に発見された固体電解質 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ （LGPS＝リチウム・ゲルマニウム・リン・硫黄）はイオン伝導率 12 mScm^{-1} と液体電解質に匹敵する伝導率を示し、2016年に発見した LiSiPSCl （リチウム・ケイ素・リン・硫黄・塩素）はイオン伝導率 25 mScm^{-1} を示す超イオン伝導体である。しかし、これらの固体電解質は、レアメタルであるゲルマニウムが必要であったり、特異な組成が必要であり、4種類の材料のみに限られていた。また、電氣的安定性にも課題があり、固体電解質のさらなる開拓により材料の多様性を確保する必要があった。

●研究成果

本研究ではLGPS系物質においてゲルマニウム系を凌駕するイオン伝導率の実現を目指した。スズ(Sn)およびケイ素(Si)を組成し、それぞれ単独では達成出来なかった 11 mScm^{-1} を持つイオン伝導率を示す超イオン伝導体 Li-Sn-Si-P-S (LSSPS) :

$\text{Li}_{10.35}[\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}]\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ ($\text{Li}_{3.45}[\text{Sn}_{0.09}\text{Si}_{0.36}]\text{P}_{0.55}\text{S}_4$) を発見した。

今回の超イオン伝導体の長所は、合成しやすく、熱安定性が高い点である。また、大気下での安定性が高いこと、柔らかく、加工しやすいこと、電気化学的な安定性が高いことなどの長所を備えている。

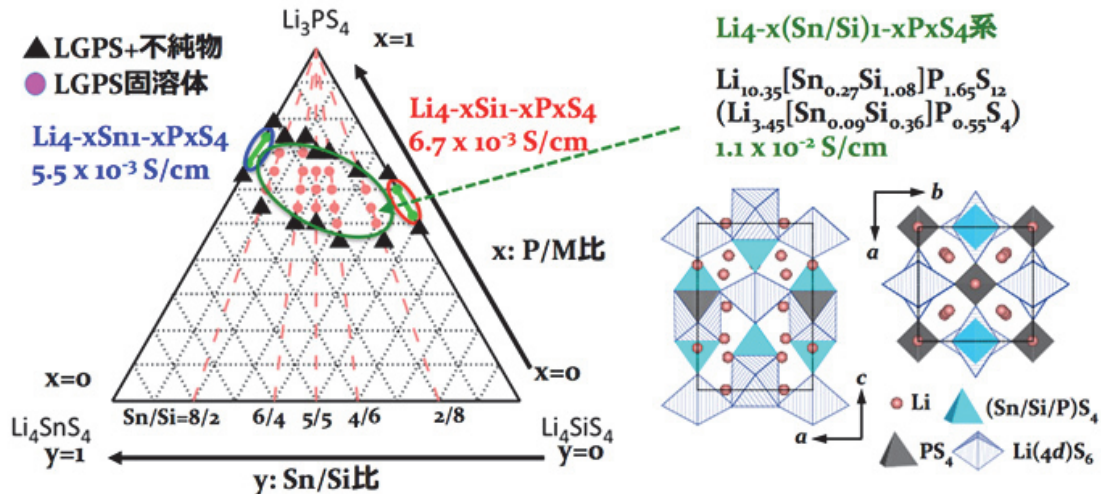
さらに、スズとケイ素を組み合わせることで、広いLGPS相生成組成域を実現したため、新たな材料の発見も期待できる。すなわち、

- ・ 合成過程で組成がずれても安定して超イオン伝導体であるLGPS型固体電解質ができるので、品質のばらつきが生じにくい。
- ・ 組成のチューニングが可能で、今後、全固体電池の様々な用途の拡大とともに明らかになる様々な固体電解質の要求性能に対応しやすい。

といった特徴がある。

このように、スズ、ケイ素の系は超イオン導電特性を示す新しい固体電解質として有望である。また、 Li_3PS_4 - Li_4SiS_4 - Li_4SnS_4 擬似三成分系で材料探索を行い、今後とも優れた固体電解質材料の種類を拡大できる。

(参考図表)



(図表の解説)

Li_3PS_4 - Li_4SnS_4 - Li_4SiS_4 擬似三成分相図中で新規材料探索を行い、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 型の生成領域が明らかになった。

Sn系、Si系と比べて広い組成範囲でLGPS型相が形成し、組成最適化により、 11 mScm^{-1} のイオン伝導率を示す新材料が見出された。

高価なGe含有系、Li-Si-P-S-Clの特異的な組成に加えて、安価なSn-Siからなる新しい超イオン導電体は、全固体リチウム電池の実現に向けた有力な電解質材料の候補として期待できる。

●研究の経緯

同研究グループは、全固体電池が、既存のリチウム電池に比較して、優れた特性を有することを示すため、優れた特性をもつ固体電解質を探し、電解質と電極材料の組み合わせを最適化することで全固体電池の高出力特性等を実証してきた。今回、超イオン伝導体として高いイオン伝導率を期待できる硫黄物系で、さらに新規物質の探索を行った結果、スズ、ケイ素を含む固溶体からなる高性能の固体電解質を見出した。

●今後の展開

本研究で得たLi-Sn-Si-P-S系のLGPS物質群は安価な構成元素からなる新材料で、固溶域も広く、最大で 10 mScm^{-1} を超える超イオン導電性能を示す。これにより、高価なGe系や、緻密な組成制御が必要なLi-Si-P-S-Cl系から、超イオン導電体の多様性を大きく広げた。四価カチオンの組み合わせにより、固溶領域が広がり、イオン伝導率も向上することは、組み合わせの最適化により既存のLGPS材料に含まれる元素を用いた開発の余地が充分に残されていることを提示している。また、Sn系硫化物は大気安定性に優

れると言う報告もあり、LGPS 材料の不安定性を解決するような材料設計が提案できる可能性がある。元素組み合わせや、組成比の最適化にはマテリアルズインフォマティクス^[用語5]によるアプローチも適しており、全く新しい材料発見にいたる可能性もある。

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の先端的低酸素化技術開発事業（ALCA）の ALCA 次世代蓄電池（ALCA-SPRING：ALCA-Specially Promoted Research for Innovative Next Generation Batteries）の一環として、実施されたものである。

●論文情報

雑誌名：Chemistry of Materials

論文名：Superionic Conductors: $\text{Li}_{10+\delta}[\text{Sn}_y\text{Si}_{1-y}]_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ with a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type Structure in the Li_3PS_4 - Li_4SnS_4 - Li_4SiS_4 Quasi-ternary System

著者名：Yulong Sun,^a Kota Suzuki,^{a, b} Satoshi Hori,^b Masaaki Hirayama,^{a, b} and Ryoji Kanno^{a, b, *}

所属：

^a Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan

^b Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00886>

【用語説明】

[用語1] **イオン伝導率**： 10 mS cm^{-1} （1 センチメートル当たり 10 ミリジーメンズ。ジーメンズは抵抗の単位 Ω の逆数で、電流の流れやすさを示す。現在のリチウムイオン電池の液体電解質のイオン伝導率は 10 mS cm^{-1} 程度。

[用語2] **全固体型リチウムイオン電池**：電池の構成部材である正極、電解質、負極をすべて固体で構成した電池。

[用語3] **LGPS 物質系**：リチウム・ゲルマニウム・リン・硫黄で構成される材料。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は 12 mS cm^{-1} 程度のイオン伝導率。これから派生して、硫化物系の物質として LiSiPSCl は 25 mS cm^{-1} のイオン伝導率。

[用語4] **超イオン伝導体**：固体中をイオンがあたかも液体のように動き回る物質。銀・銅イオン伝導体では 0.5 Scm^{-1} 程度、リチウムイオン伝導体では $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の値が最高のイオン伝導率とされてきた。特に、高エネルギー密度電池として期待されているリチウム超イオン伝導体で、イオン伝導率と安定性を兼ね備えた物質の開発が望まれていた。ポリマー、無機結晶、無機非晶質などの様々な分野で物質開拓が行われており、その開発は1960年代から始まり、現在も引き続き行われている。

[用語5] **マテリアルズ・インフォマティクス**：計算科学、データ科学、合成・評価実験及びこれらの連携手法により膨大な数の物質の評価を行い、その結果に基づいて新物質や新機能を開拓することを目指したアプローチの総称。

【問い合わせ先】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 菅野 了次 教授

TEL: 045-924-5401 FAX: 045-924-5401

E-mail: kanno@echem.titech.ac.jp

【取材に関するお問合せ】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

E-mail: media@jim.titech.ac.jp