

—全固体電池実用化の鍵となる革新的な正極材料を開発—

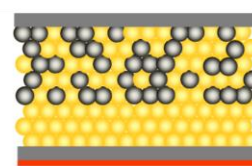
低融性のリチウム塩を用いた非晶質化によって 酸素の酸化還元を伴う大容量充放電を実証

大阪府立大学（学長：辰巳砂 昌弘）大学院 工学研究科 物質・化学系専攻の作田 敦 准教授、長尾 賢治 博士（当時：博士後期課程学生）、林 晃敏教授、辰巳砂 昌弘学長らの研究グループは、低融性のリチウム塩を添加して氧化物系正極活物質（注1）を非晶質化（注2）することで、全固体電池（注3）の高エネルギー密度化に有用な正極材料を開発し、世界で初めてバルク型（粉末成型型）の全固体電池において酸素の酸化還元を利用した大容量充放電を実証しました。これは、全固体電池のエネルギー密度（容量）の向上において革新的な材料開発につながるものであり、次世代全固体電池の実用化に向けた研究開発を大きく加速させるものと期待されます。なお、本研究は米国科学振興協会（AAAS）が刊行する学術雑誌「Science Advances」に6月20日午前4時（日本時間）にオンライン掲載されます。

■研究成果のポイント■

- ・大容量のモデル正極活物質であるルテニウム酸リチウムに低融性リチウム塩である硫酸リチウムを添加し非晶質化することで、全固体電池の高エネルギー密度化に有用な正極材料を開発。
- ・バルク型（粉末成型型）の全固体電池において初めて酸素の酸化還元を利用した大容量充放電に成功。
- ・従来の全固体電池は固体電解質（注4）を大量に混合する必要があり、エネルギー密度が低下する要因になっていたが、本研究では固体電解質がない状態で大容量充放電が可能であることを証明し、次世代の電池用の正極材料にも適用可能と考えられる。

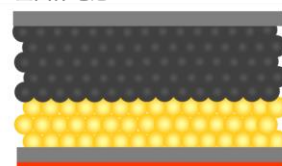
従来の粉末成型型全固体電池



—：正極集電体（ステンレス）
●：正極活物質粒子
○：固体電解質粒子

電池として機能するためには
固体電解質の混合が必須

今回開発した正極材料を用いた
高エネルギー密度の粉末成型
全固体電池



●：開発した正極活物質粒子
—：負極活物質（リチウム合金）
—：負極集電体（銅）

正極層が活物質のみでも
電池として利用可能

図1：従来のバルク型全固体電池（左）と本研究で開発した高容量正極材料を用いたバルク型全固体電池（右）

■発表雑誌

<雑誌名>

Science Advances（日本時間：6月20日午前4時公開）

<論文タイトル>

A reversible oxygen redox reaction in bulk-type all-solid-state batteries

<著者>

長尾賢治、永田由佳、作田敦、林晃敏、出口三奈子、保手浜千絵、塚崎裕文、森茂生（大阪府立大学）、折笠有基（立命館大学）、山本健太郎、内本喜晴（京都大学）、辰巳砂昌弘（大阪府立大学）

<DOI 番号>

10.1126/sciadv.aax7236

【研究に関するお問い合わせ】 公立大学法人 大阪

大阪府大学 大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 准教授 作田敦

TEL：072-254-9333 Eメール：saku[at]chem.osakafu-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください

<書誌事項>

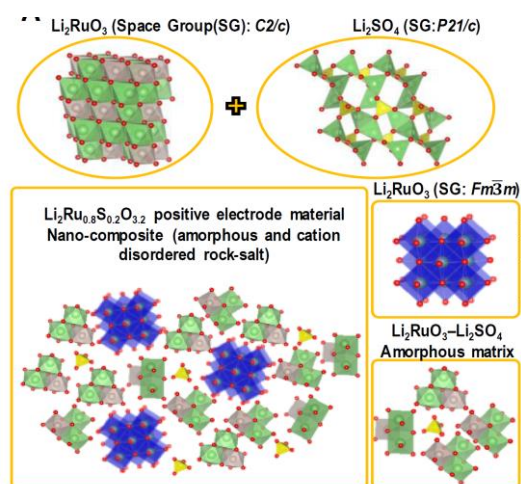
Nagao et al., *Sci. Adv.* **6**, eaax7236 (2020).

■研究背景

従来型の全固体電池の電極活物質には、リチウムイオン電池で用いられている結晶性の遷移金属酸化物が転用されていますが、リチウムイオンの正極活物質の高容量化に必要な遷移金属と酸素の両方の酸化還元による電荷補償が全固体電池に適用された例はありません。これには、全固体電池は従来の電解液を用いる電池と比べて、電極と電解質間の良好な接触が困難であることと、リチウムイオン伝導経路の構築が困難であることが関係しています。全固体電池の作動には、電極—電解質界面の構築が非常に重要であり、全固体電池に適した新規な電極活物質の開発が必要です。そこで、本研究では全固体電池の高容量化と固体界面構築に着目し、低融性リチウム塩を複合化させ非晶質化することで、全固体電池に好ましい高成形性の正極活物質の創出を試みました。

■研究内容と成果

本研究では、博士後期課程の学生であった長尾 賢治のアイデアにより、硫酸リチウム (Li_2SO_4) をリチウム過剰正極 (Li_2RuO_3) に複合化し、Li-Ru-S-O からなる非晶質材料の中に数 nm サイズの Li_2RuO_3 の結晶が埋まっているものを作製しました。構造解析の結果、非晶質部分は電極活物質と固体電解質（イオン伝導体）と固体の接触界面構築の二つの機能を発現していることが分かりました。この材料を全固体電池の正極材料として用いて、その作動特性を評価したところ、遷移金属であるルテニウム (Ru) の酸化還元反応に加えて、酸素の酸化還元反応を伴う大容量充放電が生じていることが分かり、本研究の成果はバルク型（粉末成形型）の全固体電池において世界初の酸素の酸化還元を伴う 2 電子反応の高容量充放電材料の実証例となりました。



■研究の新規性

これまで大阪府立大学工学研究科の無機化学研究グループ（辰巳砂・林・作田らのグループ）では、全固体電池における固体と固体の界面の良好な接合を目的に、高成形性の固体電解質の研究を進めてきた。一般的に高成形性（粉末成形による固体同士の界面形成が可能）であることが知られている硫化物系固体電解質の更なる成形性の向上に関する研究に加えて、酸化物電解質についても高成形性の材料探索が行われてきました。本研究は、固体電解質だけではなく、酸化物系の正極活物質にも成形性を与える研究であり、低融性の固体電解質である硫酸リチウムを加えて非晶質化することで、成形性とイオン伝導性の両方を正極活物質に付与することに成功しました。また、電極活物質にイオン伝導性を与えることによって、充電後の電極においても高いイオン伝導性が発現し、正極活物質の利用率を向上することで高容量化を実現し、固体電解質を混合しない厚い電極層においても電池の作動が可能であり、高エネルギー密度化にも貢献する技術であることを実証しました。従来の全固体電池には固体電解質を大量に混合する必要があり、エネルギー密度が低下する要因になっていました。本研究では、実際に、固体電解質なしでも作動

【研究に関するお問い合わせ】 公立大学法人 大阪

大阪府大学 大学院 工学科研究科 物質・化学系専攻 准教授 作田敦

TEL : 072-254-9333 Eメール : saku [at] chem.osakafu-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください

するというデモンストレーションを行うことにより、本研究が固体電解質の低減による高エネルギー密度化が可能な新技術であることを示しました。

■今後の展開について

本研究で開発した高容量正極材料は非晶質（ガラス）を用いた電池材料の研究を長年行ってきた大阪府立大学無機化学研究グループだからこそ発想できた従来にない新概念の正極活物質であり、新たな正極材料の設計指針を与えるものです。高いイオン伝導性や高成形性の正極材料の用途は全固体電池だけではなく、従来の電解液を用いた正極活物質として用いた場合も高出力での大容量充放電が可能であり、このコンセプトはナトリウム電池などのさらに次の世代の電池用の正極材料にも適用できます。今回はRuを用いたモデル研究ですが、本研究で得られた材料系をより安価な元素を用いて実現することで、画期的な正極材料の開発が期待され、実用化には大量合成手法の開発も必要になります。

■用語解説

（注1）正極活物質

電池材料の中で、正極の主要物質。正極側でリチウムを出し入れすることによってエネルギーを貯めたり、取り出したりすることができる物質。充電によってリチウムを放出し、放電時にリチウムを受け取る。

（注2）非晶質化

固体は結晶と非晶質（ガラス）に分類できる。結晶は原子が規則的に配列しているが、非晶質では不規則に配列している。結晶性の物質を非晶質にする操作のことを非晶質化という。構造に多様性が生じるためこれまでにない機能の発現が期待できる。結晶に比べて隙間が多くなることでイオンが通りやすくなるといった特徴も有する。

（注3）全固体電池

正極材料、負極材料、電解質など、全ての部材が固体でできている電池。乾電池やリチウムイオン電池などでは、電解質は電解液が使用されている。リチウムイオン電池は有機溶媒にリチウム塩を溶かした有機系の電解液が使用されており、過充電や短絡などによって、電池内部温度上昇等が生じた際に発火・発煙の危険性があり、多重の安全機構をもって利用されている。全固体電池においては難燃性の固体電解質を利用するため安全性の根本的な改善が期待できる。一方で、電極（固体）と電解質（固体）の接合の課題がある。従来のリチウムイオン電池では、電極（固体）と電解液（液体）の接触は容易であるため、固体-固体の良好な接触は全固体電池特有の課題である。

（注4）固体電解質

固体中を特定のイオンが高速に伝導する材料を固体電解質という。ここではリチウムイオンの伝導体を指す。全固体電池のキーマテリアルである。従来はイオンの伝導性が課題とされてきたが、最近では、市販のリチウムイオン電池に用いられる電解液と同等のイオン伝導性を有する固体電解質も開発されてきている。

【研究に関するお問い合わせ】 公立大学法人 大阪

大阪府大学 大学院 工学科研究科 物質・化学系専攻 准教授 作田敦

TEL : 072-254-9333 Eメール : saku [at] chem.osakafu-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください

■研究助成資金等

本研究は、主として科研費補助金 基盤研究 S 課題番号 18H05255 「全固体イオニクスデバイスにおける電極複合体ダイナミクスの研究基盤確立」の支援を受けて行われました。

【研究に関するお問い合わせ】 公立大学法人 大阪

大阪府大学 大学院 工学科研究科 物質・化学系専攻 准教授 作田敦

TEL : 072-254-9333 Eメール : saku [at] chem.osakafu-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください