

称号及び氏名 博士（工学） 加藤 敦隆

学位授与の日付 2018年3月31日

論文名 「Evaluation of Mechanical Properties of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ -Based Glasses and Formation of Li Metal/Solid Electrolyte Interfaces in All-Solid-State Lithium Metal Batteries」

(全固体リチウム金属電池における $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ベースガラスの機械的特性評価とリチウム金属負極/固体電解質界面の形成)

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘

副査 井上 博史

副査 林 晃敏

論文要旨

リチウム二次電池は、現在、民生用の電子デバイスに幅広く使用されている。その用途は、ますます広がり、近年では、電気自動車や再生可能エネルギー発電と組み合わせたスマートグリッド向けの大型電源に展開することが検討されている。しかし、現行のリチウムイオン電池は、未だ安全性、エネルギー密度、寿命に課題があり、高まる需要を満たす高性能な二次電池が求められている。

中でも、リチウムイオン電池の電解液を固体電解質に置き換えた全固体リチウム電池が次世代の二次電池として注目されている。全固体電池は、難燃性の無機固体電解質を用いることで、抜本的に安全性を高めることができ、また、従来の電池では用いることが困難だった高容量・高電位の電極活物質を利用することで、エネルギー密度を大きく増大させることができる。特に望まれているのは、リチウム金属負極の利用である。リチウム金属は、従来の黒鉛負極と比べて、約十倍の高容量、かつ最も卑な電位を有し、リチウム二次電池の究極の負極として知られる。しかし、リチウム金属負極の問題点となっているのが、充放電中の不均一な溶解析出によって引き起こされるデンドライト析出である。デンドライトが成長していき、正極に達すると電池は短絡し、最悪の場合、発火に至る危険性もある。これらの問題を解消する電池として、全固体電池の開発が期待されている。

本研究では、全固体電池にリチウム金属負極を用いるために、ふたつのアプローチに注目した。

ひとつは、機械的特性に立脚した固体電解質の開発、もうひとつは、リチウム金属負極/固体電解質の固体界面形成である。Li₂S-P₂S₅系ガラスは、リチウム金属負極の利用が検討されている有望な無機固体電解質の一つである。しかし、このような硫化物ガラスの機械的特性は、硫化物ガラスが大気中で不安定なため測定が難しく、これまでほとんど研究されていない。そこで、本研究では、主に弾性率と成形性の両面から Li₂S-P₂S₅系ガラスを中心とする硫化物ガラスの機械的特性を評価し、固体電解質の機械的特性の観点からリチウム金属のデンドライトを抑制することを目指した。また、リチウム金属/固体電解質界面は、デンドライトの発生に深く関係している。本研究では、デンドライトを抑制したリチウム金属/固体電解質界面の設計のため、真空蒸着法を用いて接触面積の広い理想的な界面を形成し、リチウム金属の利用率、形態変化、界面における電解質の構造変化、界面抵抗について評価した。さらに、界面修飾の一環として、リチウム金属と合金化する Au 薄膜を界面に挿入した効果を検討した。界面修飾に加えて、全固体リチウム金属電池を高温で作動させることによって、電池の高エネルギー密度化を目指した。

本論文はその成果をまとめたものであり、4つの章から構成されている。

第1章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第2章では、Li₂S-P₂S₅系ガラスを中心に弾性率や成形性といった機械的特性の観点から全固体リチウム金属電池に適した材料探索を行った。弾性率は、超音波パルス法により測定し、成形性は、室温加圧成形体の相対密度および微細構造観察から調べた。はじめに、ベースとなる Li₂S-P₂S₅系ガラスの評価を行った。Li₂S-P₂S₅系ガラスのヤング率は、Li₂S 含量の増加とともに増加した。また、360 MPa で室温加圧成形した成形体の相対密度は、Li₂S 含量が 50 mol%以上の組成では、Li₂S 含量の増加にしたがい増加した。これらの機械的特性の変化は、Li₂S 含量の増加にしたがい、Li₂S-P₂S₅系ガラスの構造が P-S-P 結合のネットワークから孤立イオン構造へと変化することに対応すると考えられる。さらに、75Li₂S·25P₂S₅(mol%)組成のガラスとガラスセラミックス、固相法で合成した結晶で、粉末の成形性の違いを評価し、ガラスが最も加圧によって緻密化しやすいことを明らかにした。次に、Li₂S-P₂S₅系ガラスにハロゲン化リチウムを添加したもの(Li₂S-P₂S₅-LiX (X=I, Br, Cl))、ガラス形成成分のカチオンを置換したもの(Li₂S-SiSi₂, Li₂S-GeS₂, Li₂S-P₂S₅-GeS₂)、ガラス形成成分のアニオンを置換したもの(Li₂O-P₂O₅, Li₂S-Li₂O-P₂S₅, Li₂S-P₂S₅-P₂O₅)、ガラス修飾成分を置換したもの(R_xS_y-P₂S₅, R = Li, Na, Ag, Mg, Sn)について評価を行った。ハロゲン化リチウム、特に LiI を Li₂S-P₂S₅系ガラスに添加したとき、(100-x)(0.75Li₂S·0.25P₂S₅)·xLiI (mol%)の組成において、ヤング率は 23 GPa(x=0)から 17 GPa(x=30)へ減少した。また、SEM 観察により、LiI の添加によって、加圧による緻密化が促進されている様子が観察された。低弾性率のガラスは、充放電中のリチウム金属の体積変化を柔軟に対応できると考えられる。このことを検証するために、充放電時に大きな体積変化を生じる Si をモデル電極として全固体電池を作製した。その結果、Li₂S-P₂S₅系ガラスより 6 GPa 程度低いヤング率を有する Li₂S-P₂S₅-LiI 系ガラスを用いた方が、Si 電極の可逆容量が増加し、サイクル特性も優れていた。Li₂S-P₂S₅-LiI 系ガラスは、高いイオン伝導性と優れた機械的特性を兼ね備えており、リチウム金属負極に対しても優れた特性を示すことが期待される。また、Li₂S-P₂S₅系ガラスのガラス形成成分やガラス修飾成分を置換した場合の弾性率の評価し、報告されている酸化物ガラスや他のカルコゲナイドガラスを含めて、平均原子容の観点から整理を行った。その結果、平均原子容とヤング率には、概して負の相関があることを見出した。また、体積弾性率(B)と剛性率(G)の比(B/G)が、材料の脆性・延性評価の指標になるといわれている。ガラスの成形性の指標に用いた室温加圧成形時の相対密度と B/G の間に、相関関係が見られ、弾性率と成形性が密接に関わっていることを示した。

第3章では、界面修飾およびセルの作動温度の観点から、リチウム金属/固体電解質界面形成による全固体リチウム金属電池の実現可能性について検討した。まず、界面設計の指針を得るため、Li₃PS₄ ガラス粉末加圧成形体の両面にリチウム金属を蒸着し、蒸着膜のみで広い接触界面を有する全固体リチウム対称セルを作製した。また、同様に、界面に Au 薄膜を挿入した対称セルを作製した。これらのセルに対する定電流サイクル試験の結果、リチウム蒸着のみの界面においては、初期サイクルで約 40%の比較的高い利用率を得ることができたが、5 サイクル後には、約 3%にま

で大きく低下した。一方、Au 薄膜を界面に挿入した場合は、5 サイクル後も約 25%の利用率を維持できた。Au 薄膜の効果を検証するために、XPS の深さ方向分析により界面での Li_3PS_4 電解質の構造変化を調べた。その結果、Au 薄膜の挿入の有無に関わらず、界面のごく近傍において Li_3PS_4 電解質の一部が Li_2S や Li_3P などに還元分解していることがわかった。蒸着によりリチウム金属/ Li_3PS_4 電解質界面を形成した後に、Ar 雰囲気中で 1 年間放置した後も、セル抵抗はほとんど増加せず、界面の反射電子像においても、組成変化やクラックは観察されなかったため、電解質が分解して速度論的に安定な界面が形成されていると考えられる。次に、対称セルにおいてリチウムの溶解・析出を繰り返した際の界面抵抗やリチウム金属の形態変化の微細構造観察を行った。その結果、リチウムの初期溶解時に界面抵抗が増大し、界面に空隙ができていたことが観察され、5 サイクル後には、不均一な析出形態に大きく変化した。一方、Au 薄膜を界面に挿入したセルでは、界面抵抗の増大や空隙の形成が抑制され、5 サイクル後には、比較的均一な析出形態を維持していた。界面に形成した Li-Au の合金相が均一な析出に寄与し、電気化学特性の向上をもたらしたと考えられる。また、等方静水圧プレス(CIP)を用いたリチウム金属/ Li_3PS_4 電解質の界面構築を検討した。CIP を用いることにより、界面抵抗を大幅に低減することができた。次に、CIP で構築した界面において 100°C で対称セルを評価したところ、 25°C のときと比べてセル抵抗の大幅な減少およびリチウム溶解析出特性の向上を観測した。さらに、Au 薄膜をリチウム金属/ Li_3PS_4 電解質界面に挿入して 100°C で定電流サイクル試験を行ったところ、 1.3 mA cm^{-2} の高電流密度、 6.5 mAh cm^{-2} の高容量での溶解析出が可能であることを見出した。この Au 薄膜を有するリチウム金属を負極とし、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 活物質を正極に用いた全固体リチウム金属セルは、 100°C において、 1.3 mA cm^{-2} で 200 サイクルの間、安定に二次電池として動作した。また、有機電解液を用いた現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度に近い 226 Wh kg^{-1} (セル外装と集電体の重量を除く)の値をもつ全固体リチウム金属電池の構築に成功した。

第 4 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。今後、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ベースガラスの機械的特性および界面形成の両知見に立脚した全固体リチウム金属電池のより一層の高性能化が期待される。

審査結果の要旨

本論文は、硫化物ガラスの機械的特性とリチウム金属負極/固体電解質の固体界面形成の観点から全固体リチウム金属電池を開発した研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスをベースに、ハロゲン化リチウムを添加した場合、およびガラス形成体や修飾体を置換した場合の弾性率と成形性について調べた。特に、LiI の添加により、ヤング率が減少し、 dendrite 成長の要因となる粒界や空隙を粉末の室温加圧のみで低減できることを見出した。また、Si を充放電時の体積変化の大きいモデル電極として全固体電池を評価した。このとき、LiI 添加ガラスは、電池の可逆容量とサイクル性の向上に寄与し、リチウム金属負極への展開に有望な機械的特性を有することを示した。弾性率と成形性の評価をまとめ、ガラスの平均原子容とヤング率の間の負の相関を見出した。また、体積弾性率と剛性率の比と室温加圧成形時の相対密度の相関を見出し、弾性率と成形性の密接な関わりを示した。
- (2) リチウム蒸着により Li/ Li_3PS_4 電解質界面を作製した。この界面を有するセルは、初期溶解析出のみ 40%の高い利用率を達成した。しかし、5 サイクル溶解析出を繰り返すと 3%に減少した。一方、Au 薄膜を Li/ Li_3PS_4 界面に挿入すると、界面に形成した Li-Au 合金相が均一な溶解析出に寄与し、5 サイクル後の利用率が 25%まで保持されることを見出し

た。

- (3) 全固体リチウム金属電池の高温作動特性を調べた。100°C で対称セルを評価したところ、室温と比べて溶解析出特性が向上し、さらに Li/Li₃PS₄ 界面に Au 薄膜を挿入することで、1.3 mA cm⁻² の高電流密度、6.5 mAh cm⁻² の高容量での溶解析出を達成した。また、Au 薄膜を有するリチウム金属を負極とした Li/Li₃PS₄/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ セルにおいて、226 Wh/kg のエネルギー密度をもつ全固体リチウム金属電池の構築に成功した。

これらの諸結果は、全固体リチウム金属電池の開発に関する貴重なデータを提供し、高いエネルギー密度を有する全固体電池の発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。