

称号及び氏名 博士（工学） Kwon Neung

学位授与の日付 2024年3月31日

論文名 Enhancement of Cobalt-Free Oxide Positive Electrode Performance Using Ortho-Oxyacid Salt in All-Solid-State Battery
(全固体電池におけるオルトオキシ酸塩を用いたコバルトフリー酸化物正極の高性能化)

論文審査委員 主査 教授 林 晃敏

副査 教授 椎木 弘

副査 教授 松岡 雅也

副査 准教授 作田 敦

論文要旨

二次電池には、エネルギー密度・出力・寿命・安全性・経済性など、多くの要求があり、特に高エネルギー密度が求められる場合は、リチウムイオン電池が最も広く用いられている。リチウムイオン電池を超えるエネルギー密度・出力・安全性が期待できる次世代二次電池として、全固体電池の研究開発が注目されている。

全固体電池用のキーマテリアルは固体電解質である。中でも、硫化物固体電解質は、電解液と同等以上の高いイオン伝導度を有しているため、電気自動車用全固体電池の電解質として開発が進んでいる。正極活物質は電池の起電力や容量に直接影響を及ぼす重要な材料である。正極活物質としては、現在、4 V 級のコバルト (Co) を含有する遷移金属酸化物が主として用いられている。しかし、Co には資源的な制約があり、他の元素に代替する研究が進められている。

硫化物固体電解質を用いた全固体電池において、酸化物正極活物質の性能を発揮させるための課題の中でも、酸化物正極活物質と固体電解質の接触界面に関する課題は最重要である。一例として、充放電時の体積変化による接触損失や、高電位における電解質の酸化分解などの課題が挙げられる。加えて、高速充放電のためには正極活物質のイオン伝導度の増加も重要である。

全固体電池の正極において、正極活物質と固体電解質の界面における副反応を抑制できる

材料が必要である。そこで本博士論文では、全固体電池における Co フリー酸化物正極材料の高性能化における、オルトオキシ酸のリチウム塩やナトリウム塩の有用性に着目した。オルトオキシ酸塩の添加が、イオン伝導経路の構築や、成形性など良好な機械的特性の付与、および正極活物質—電解質間の副反応の抑制に寄与することを期待した。従来の高電位正極活物質とオルトオキシ酸塩を混合し、メカノケミカル法を用いて非晶質化することで、新規な非晶質正極材料を合成した。さらに、この非晶質正極材料を熱処理することで、部分的に結晶化させたナノ結晶を含有する非晶質ベースの正極材料を開発した。正極複合体へのオルトオキシ酸塩の単純混合も、正極活物質と固体電解質の間での副反応の抑制効果などによって、正極複合体の性能向上に有効であると考えた。これまで充放電が困難であった全固体ナトリウム電池用の Co フリー酸化物正極活物質に対して、オルトリン酸ナトリウム (Na_3PO_4) を混合することによって、正極特性の向上を目指した。

本博士論文は、全 5 章で構成されている。

第 1 章は本論文の緒言であり、研究背景と目的ならびに本論文の概要について述べた。

第 2 章では、高電位酸化物正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の全固体電池における作動特性の向上を目指し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ とオルトオキシ酸リチウムの混合物をメカノケミカル法で複合化および非晶質化し、得られた材料の電気化学的特性を評価した。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と複合化するオルトオキシ酸リチウムとして Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_3BO_3 の 3 種類を選択した。メカノケミカル処理によって作製した非晶質 $80\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \cdot 20\text{X}$ (mol% ; $\text{X}=\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 Li_2SO_4 、 Li_3BO_3) 正極は、室温で $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の高いリチウムイオン伝導度を示した。合成した非晶質正極は、電解液を用いた電池および全固体電池において充放電が可能であり、結晶性の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極と比較して高い可逆容量を示したことから、オルトオキシ酸塩との複合化と非晶質化が、電解液を用いた電池と全固体電池において、共に正極特性向上に有効であることを明らかにした。中でも、非晶質 $80\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \cdot 20\text{Li}_3\text{PO}_4$ (mol%) は、電解液を用いた電池で 220 mAh g^{-1} の高容量を示し、全固体電池においても 3 つの塩の中で最も高い容量が得られた。

第 3 章では、非晶質正極材料の部分結晶化についての成果をまとめた。第 2 章で開発した $80\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \cdot 20\text{X}$ ($\text{X}=\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 Li_2SO_4 、 Li_3BO_3) は非晶質化によって作動電位が低下し、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ のレドックス反応による 4.7 V の高電位領域の充放電容量が大きく減少した。そこで、高い作動電位と電気化学的特性の両立を目指し、非晶質正極材料を部分的に結晶化させて性能向上を狙った。

最適な結晶化温度を調べるために、非晶質 $80\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \cdot 20\text{Li}_2\text{SO}_4$ をアルゴン雰囲気中で 300-600 °C の温度範囲で熱処理した。正極材料の X 線回折測定から熱処理によって部分的な結晶化が確認され、X 線光電子分光測定からニッケルの酸化状態が $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 結晶中のそれに類似していることが明らかになった。電解液を用いた電池においては、熱処理によって、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ に由来する 4.7 V 領域の充放電容量が発現し、500 °C の熱処理が最適であることがわかった。また、全固体電池においても 500 °C で熱処理した正極材料で最大の可逆容量が得られた。以上の結果から、500 °C の熱処理によって、非晶質マトリックス中に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に類似したナノ結晶を含有した材料が得られ、高電位領域での充放電が可能になった。またこの材料における非晶質マトリックスの高い成形性とイオン伝導性が、全固体電池の特性向上に寄与していると考えられる。

第 4 章では、ナトリウムイオン電池用の正極活物質である $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ に対する Na_3PO_4 の添加効果を調べた。

資源量の豊富な Na、Mn、Fe から構成される $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ は、高い作動電位と高容量を有するため有望なナトリウム電池用の正極活物質である。 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を正極活物質に使用した全固体電池においては、 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ と硫化物固体電解質の副反応によって容量および作動電位が低下するという課題があった。この課題解決に向けて、オルトオキシ酸塩を添加してメカノケミカル処理することで非晶質材料を合成したが、全固体電池の充放電は

困難であった。非晶質化によって、 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の結晶構造、および遷移金属の酸化数が変化するという新たな課題を見いだした。そこで、 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の結晶構造や酸化数に影響を与えずに、高電位化と高容量化を両立する手法の検討を行った結果、 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ に Na_3PO_4 を単純混合した上で熱処理する手法が有効であることがわかった。

$\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ への Na_3PO_4 の単純混合によって全固体電池における正極-電解質界面抵抗が低減され、放電電位が高くなった。この混合物を $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で熱処理することで、より一層の抵抗低減がみられ、可逆容量が増加した。

第5章では、本論文の総括を行った。本研究では全固体電池用正極の高性能化を目指し、酸化物正極活物質へのオルトオキシ酸塩の有効な複合化手法、およびその効果について調べた。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ へ Li_2SO_4 を添加し、メカノケミカル法を用いて複合化および非晶質化することによってイオン伝導度が改善され、電解液を用いた電池と全固体電池の作動特性が向上した。熱処理による部分的な結晶化により正極特性がさらに向上し、高電位での充放電が可能になった。ナトリウム電池用正極である $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ について、 Na_3PO_4 との単純混合が内部抵抗の低減に効果的であり、これまで困難であった硫化物固体電解質を用いた全固体ナトリウム電池の作動に初めて成功した。本論文の研究成果は、オルトオキシ酸塩を用いた低コストかつ単純なプロセスによる全固体電池の性能向上に貢献することが期待される。

審査結果の要旨

本論文は、全固体電池用酸化物正極材料の高性能化にむけて、オルトオキシ酸塩を用いた複合化方法及び複合正極材料の性能を比較した研究結果をまとめたものであり、以下の結果を得ている。

(1) 高電圧正極材料($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)と様々なオルトオキシ酸リチウム塩(Li_3PO_4 , Li_2SO_4 , Li_3BO_3)をメカノケミカル法で非晶質化することで、高いリチウムイオン伝導度を有する新規正極材料を開発し、その性能を比較した。いずれの非晶質正極材料も高い可逆容量を示したが、中でも非晶質 $80\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \cdot 20\text{Li}_3\text{PO}_4$ は、全固体電池において高い可逆容量を示した。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ とオルトオキシ酸リチウムを複合化し、非晶質化させることで、高性能な全固体電池用正極活物質が開発可能であることを明らかにした。

(2) 開発した非晶質 $80\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \cdot 20\text{X}$ ($\text{X}=\text{Li}_3\text{PO}_4$, Li_2SO_4 , Li_3BO_3)に対して、アルゴン雰囲気中で $300\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理することで部分的に結晶化させた新規正極材料を開発した。中でも、非晶質 $80\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \cdot 20\text{Li}_2\text{SO}_4$ を $500\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理することで作製した試料は、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ の酸化還元反応による 4.7 V の高電位領域での充放電容量を有する高容量正極となることを明らかにした。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ とオルトオキシ酸リチウムからなる非晶質正極活物質に対して、適切な温度で熱処理することで電極特性をさらに向上できることを実証した。

(3) ナトリウムイオン電池用正極活物質である $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ に対する Na_3PO_4 の添加効果を調べた。 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ に Na_3PO_4 を複合化させることで、正極-電解質界面抵抗を大幅に抵抗が減少することができることを見出した。さらに熱処理を加えることで、作動電位が増加することを見出した。非晶質化と単純混合の二つの異なる複合化手法を検討した結果、 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の全固体電池での特性向上においては、単純混合がより効果的であることを見出した。

以上の諸成果は、全固体電池用酸化物正極活物質の探索において、オルトオキシ酸塩を効果的に複合化することで高性能化することができるという新規なアプローチを開拓するものであり、全固体電池の開発・実用化に貢献する成果である。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、本論文の審査および最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。