

| | |
|---------|--|
| 称号及び氏名 | 博士(工学) 水野 史教 |
| 学位授与の日付 | 平成 18 年度 3 月 23 日 |
| 論文名 | Synthesis of glass-ceramic electrolytes in the system $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ and their application to all-solid-state rechargeable batteries ($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック固体電解質の合成と その全固体二次電池への応用) |
| 論文審査委員 | 主査 辰巳砂 昌弘 副査 藤村 紀文 副査 井上 博史 |

論文要旨

エネルギー問題への関心が高まる中、電気自動車などの大型二次電池として、高電圧、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が注目されている。しかし、既存のリチウム二次電池は可燃性の液体電解質を用いているため、電池の大型化にともない液漏れや発火等の危険性が深刻な問題となっている。不燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、そのような安全性の問題から解放された電池形態である。ここで、大型用としての大容量全固体リチウム二次電池を構築するためには、高いリチウムイオン伝導性を示す固体電解質材料の開発、全固体電池に適した電極材料の探索、および良好な電極 - 電解質界面の構築が必須である。

硫化物ガラスは、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の導電率を示す高リチウムイオン伝導体である。近年、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスを加熱結晶化することにより、母ガラスよりも導電率の高いガラスセラミックスが得られた。ガラスの組成や熱処理条件を制御することによってガラス中に超イオン伝導性結晶を析出させることができれば、高リチウムイオン伝導性を示す新規なガラスセラミック固体電解質を得ることが可能である。

一方、無機固体電解質を用いた全固体電池では、これまでの液体系電池における固体 - 液体界面と異なり、固体 - 固体界面において電気化学反応が進行する。したがって、全固体電池に適した電極材料を探索し、かつ電極 - 電解質間の界面状態を制御することによって、液体系電池に匹敵する電池性能を有する全固体電池の実現が期待できる。

本論文では、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系をベースとするガラスからの析出結晶相とそのイオン伝導性の関係を明らかにし、高リチウムイオン伝導性結晶を含む新規なガラスセラミック固体電解質が合成できることを見出した。また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック固体電解質と様々な電極活物質から全固体電池を構築して二次電池としての評価を行い、粉末成型体からなる固体 - 固体界面が電池性能に及ぼす影響について考察した。

本論文は 6 章からなる。

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、高リチウムイオン伝導性を示す $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスのイオン伝導性、特に第三成分の添加効果について調べた。

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系において、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成のガラスを加熱結晶化することによって、加熱前のガラスよりも導電率の向上が認められた。その際に生成する結晶は、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 系においてのみ報告されている thio-LISICON (Lithium Super Ionic CONductor) II 構造を有する高リチウムイオン伝導性結晶であり、固相反応では得ることのできない準安定相であることを明らかにした。

P_2O_5 の添加によって少量の酸素を導入したガラスセラミックスでは、thio-LISICON II 構造を有する準安定結晶が析出すること、電気化学的酸化に対する安定性が向上することを明らかにした。また、 P_2S_5 以外のガラスフォーマー、例えば SiS_2 を添加したガラスセラミックスにおいても、thio-LISICON II 構造を有する準安定結晶が生成することを明らかにした。 SiS_2 を添加したガラスセラミックスでは、 550°C の熱処理によって準安定結晶の結晶性を向上させることが可能となり、室温で $1.2\times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ の高いイオン伝導性を達成した。

以上の結果から、thio-LISICON II 構造を有する準安定結晶の析出が、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスのイオン伝導性を向上させることを明らかにした。

第 3 章では、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 二成分系ガラスから析出する新規な準安定結晶とその局所構造、イオン伝導性について詳細に検討した。

第 2 章の検討において、準安定結晶の生成とその結晶性の増大がガラスセラミックスのイオン伝導性に対して極めて重要であったことから、ガラス組成や熱処理条件を変化させることにより、thio-LISICON II 構造以外の準安定結晶の析出を試み、新規な高リチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を合成した。

67~87.5 mol% の Li_2S を含むそれぞれのガラスから、初晶として固相反応で得ることのできない準安定結晶が析出し、熱処理温度の上昇にともない熱力学的な安定結晶に変化することを見出した。とりわけ $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成では、 240°C での熱処理によって thio-LISICON II 構造とは異なる準安定結晶が得られ、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ と PS_4^{3-} を主骨格とした、これまでに報告例のない新規な結晶がガラスから析出することを明らかにした。 240°C の熱処理によって得られたガラスセラミックスの室温での導電率は $2.2\times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ であり、ガラスから析出した準安定結晶が高リチウムイオン伝導相であることを示唆している。高イオン伝導性ガラスセラミックスを得るための熱処理条件を最適化した結果、 360°C の熱処理によって準安定結晶の結晶性を十分に高めることができ、室温で $3.2\times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い導電率と、これまでのリチウムイオン伝導体の中で最も低い 12 kJ mol^{-1} という伝導の活性化エネルギーを示すガラスセラミックスが得られることを明らかにした。

ガラスの結晶化プロセスを最適化することによって、超イオン伝導性を示す準安定結晶を十分に成長させることができ、極めて高いリチウムイオン伝導性を示すガラスセラミック固体電解質が合成できると結論した。

第 4 章では、高リチウムイオン伝導性 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスを固体電解質に用いて粉末成型体からなる全固体電池を構築し、様々な電極活物質と組み合わせて電池の充放電特性を調べた。

液体系電池で広く用いられているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) やチタン酸リチウム ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) を電極活物質として用いた固体電池は、500 サイクル以上充放電を繰り返しても容量低下することなく 100 mAh g^{-1} 以上の可逆容量と 100 % の充放電効率を保持することを見出した。電極活物質に硫黄を用いた固体電池もまた、繰り返し充放電が可能であり、 650 mAh g^{-1} の放電容量を保持した。硫黄を用いた液体系電

池は、硫黄成分の溶出のために著しいサイクル劣化が観測されるが、電池を全固体化することによって一定の可逆容量を保持することを初めて見出した。一方、高電圧電極として期待されるリン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4) やニッケル・マンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$) を用いた固体電池は、充放電初期に不可逆容量が観測され、二次電池として十分に作動しないことがわかった。

全固体電池の充放電を可能にするためには、電気化学反応が生じる固体 - 固体界面の界面抵抗を減少させること、活物質が μm オーダーの二次粒子を形成しないこと、電子伝導性に優れること、リチウムイオンの挿入脱離にともなう体積変化が小さいことなどが重要であることを明らかにした。

第 5 章では、ガラスセラミック固体電解質を用いた全固体電池の充放電サイクル特性および大電流充放電特性について詳しく検討した。

第 4 章の検討において、コバルト酸リチウム複合正極、ガラスセラミック固体電解質、インジウム負極からなる全固体電池が優れたサイクル性能を示した。この中で、初期サイクル時に不可逆容量が観測されることや液体系電池に匹敵する電流密度 ($> 1 \text{ mA cm}^{-2}$) での充放電が困難であることなどいくつかの問題点が明らかになった。本章では、充放電終止条件を検討することによりサイクル特性の向上を図り、さらに良好な固体 - 固体界面を有する複合正極を構築することによって大電流密度下での充放電特性の向上を試みた。

全固体電池に対してサイクリックボルタメトリーを行った結果、3.4 V 付近に酸化電流および還元電流が観測されたほか、1 サイクル目のみ 2.4~3.0 V にかけて酸化電流が観測された。前者は活物質である LiCoO_2 の $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の酸化還元反応、後者は複合正極中の導電助剤 (アセチレンブラック) と固体電解質による不可逆酸化反応に対応し、この不可逆反応が充放電初期の不可逆容量の原因であることを見出した。そこで、初期数サイクルの充電時には容量規制によって十分なリチウムの挿入・脱離反応を行い、その後電位規制の下で充放電を繰り返した。その結果、全固体系において数百サイクル繰り返しても容量低下することのない優れたサイクル特性を達成できた。

一方で、様々な電子伝導体を複合正極の導電助剤として用いた結果、ファイバー形状を有する気相成長炭素繊維 (VGCF) を少量添加することにより、連続的な電子伝導経路が形成できることを見出した。また、複合正極の配合比として固体電解質の割合を多くすることによって、連続的なリチウムイオン伝導経路を確保できることも見出した。活物質 (LiCoO_2)、ガラスセラミック固体電解質、導電助剤 (VGCF) を 40:60:4 の重量比で混合した複合正極を用いることによって、 1 mA cm^{-2} の電流密度下においても繰り返し充放電可能な全固体電池が得られ、100% の充放電効率と 50 mAh g^{-1} 以上の可逆容量を保持することがわかった。

以上のことから、粉末成型体からなる全固体電池では、イオンと電子が高速に伝導できる固体 - 固体界面の構築が、充放電サイクル特性ならびに大電流充放電特性の向上に極めて重要であると結論した。

第 6 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系をベースとする高リチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質の合成およびこれらを用いた全固体リチウム二次電池の構築に関する研究成果をまとめたもので、次のような結果を得ている。

- (1) $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系において、ガラスを加熱結晶化することにより高リチウムイオン伝導性結晶が析出し、これが固相反応では得ることのできない準安定結晶であることを明らかにした。 P_2O_5 や SiS_2 など第3成分の添加においても、同様の準安定結晶が析出し、電氣的、電気化学的特性が向上することを示した。
- (2) $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系において、ガラス組成や熱処理条件を変化させることにより、これまでに報告例のない新規な準安定結晶が析出することを明らかにした。ガラスの結晶化プロセスを明らかにすることによって、超イオン伝導性を示す準安定結晶を十分に成長させることができ、極めてイオン伝導性に優れたガラスセラミック固体電解質が合成できることを示した。
- (3) $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック固体電解質と様々な電極活物質を組み合わせて、粉末成型体からなる全固体電池を構築し、その充放電特性を調べた。活物質の粒径や導電性、充放電にともなう活物質の体積変化などの観点から全固体系に適した電極を探索し、全固体化によって優れたサイクル特性が達成可能になることを明らかにした。
- (4) 粉末成型体からなる全固体電池に必要な複合電極を、固体 - 固体界面接触の観点から設計し、電極内部の電気化学反応や大電流密度下での充放電特性を調べた。リチウムイオンや電子が高速に伝導できる固体 - 固体界面を構築することによって、全固体電池の充放電サイクル特性ならびに大電流充放電特性が向上することを明らかにした。

これらの諸結果は、高リチウムイオン伝導性固体電解質の開発とその全固体二次電池への応用に関して貴重なデータを提供し、高性能電源としてのリチウム二次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、本論文の審査ならびに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。