

称号及び氏名 博士（工学） 長尾 賢治

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 31 日

論文名 「Development of Highly Ductile Amorphous Electrodes and Electrolytes for All-Oxide Solid-State Batteries」

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

再生可能エネルギーの電力貯蔵や、電気自動車用の電源として、安全・安価・高性能な二次電池の開発が求められている。難燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池は、液漏れ・発火の危険性がなく、安全性の高い電池として注目されている。特に、酸化物型全固体電池は安全性の観点から開発が期待されている。しかし、結晶性酸化物電解質は成形性が乏しく、室温加圧成形だけでは固体界面は粒同士の点接触となり、非常に大きな粒界抵抗を生じるため、電池の作動が困難である。界面接合形態が電池特性に大きく寄与することから、優れた成形性を有する固体電解質の開発が必要である。

一方、ガラス電解質は、対応する結晶に比べ、比較的優れた成形性を有することが知られている。特に、比較的融点が低い結晶性材料からガラス電解質を合成することで、優れた成形性を付与することができる。ガラス電解質のイオン伝導度は、構造中のリチウムイオン濃度に比例して向上する。また、ガラスの結晶化により超イオン伝導性の準安定相が析出する可能性もある。しかしながら、高リチウム含量を有するガラスは作製手法が限定されるため、これまでにあまり検討されてきていない。その中でも、 Li_3BO_3 ガラス電解質は、室温プレス成形のみで比較的緻密化し、 $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の比較的高いイオン伝導度を示すが、より一層の特性向上が必要である。そこで本研究では、 Li_3BO_3 ガラス電解質に着目し、他の Li_2SO_4 や

Li_2CO_3 などの低融性酸化物との多成分化による成形性の向上と、超イオン伝導相の結晶化による導電率向上を狙い、酸化物ガラス電解質の作製を行い、酸化物型全固体電池の構築を検討した。

また、酸化物型全固体電池における電極-電解質界面の構築に向けて、固体電解質の成形性だけでなく、電極活物質自身の成形性にも着目した。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る。しかしながら、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ある。固体電解質に加えて、活物質へ成形性を付与することによって、より一層優れた固体界面接触が期待され、電池特性の向上につながると考えられる。そこで、固体電解質及び電極活物質の双方において、低融性酸化物とのアモルファス化を検討し、高エネルギー密度を有する酸化物型全固体電池の実現を目指した。本論文は、その成果をまとめたものであり、5章からなる。

第1章は、本論文の緒言であり、研究背景および目的について述べ、本論文の概要を示した。

第2章では、 Li_3BO_3 ガラスをベース材料として、 Li_2SO_4 や Li_2CO_3 などのリチウムオキソ酸塩を添加した、擬二成分系及び擬三成分系ガラス及びガラスセラミックスを作製し、成形性及び導電率について評価した。 Li_3BO_3 - Li_2SO_4 系ガラス電解質において、 Li_2SO_4 含量が 0-80 mol% 組成で、ガラスが得られた。 Li_2SO_4 の添加量が増大するにつれて、相対密度が増加し、弾性率は減少する傾向にあった。これは、 SO_4^{2-} のイオン半径が BO_3^{3-} と比べて大きいことに起因して、ガラスの平均原子容が増大したためと考えられる。また、 Li_2SO_4 の含量が 5-15 mol% の領域で、ガラスを加熱結晶化すると、高イオン伝導相である高温相 Li_3BO_3 と Li_2SO_4 からなる固溶体が析出し、 $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ 室温加圧成形体 (相対密度 88%) は、最も高い室温導電率 $9.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。イオン半径の大きな SO_4^{2-} アニオンが固溶することで、格子が拡張し、イオン伝導に適した構造となり、高い導電率が発現したと考えられる。また、より一層の導電率、成形性の向上を期待し、第三成分として Li_2CO_3 の添加を検討した。 Li_2CO_3 は低融性リチウム塩の一つであり、添加することで、成形性及び導電率の向上が期待できる。詳細な組成検討の結果、室温加圧成形のみで緻密化し、硫化物電解質に匹敵する非常に優れた成形性 (相対密度 90%) を有する $33\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 33\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 33\text{Li}_2\text{CO}_3$ (mol%) ガラスセラミック電解質を開発した。

高イオン伝導性 $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ 及び高成形性 $33\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 33\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 33\text{Li}_2\text{CO}_3$ ガラスセラミック電解質を用いたバルク型全固体電池を構築し、酸化物型全固体電池における電極電解質界面の接合状態と充放電特性の関係を調べた。どちらの全固体電池も 100°C において二次電池として作動したものの、イオン伝導度が低く、成形性に優れる後者の電解質を用いた全固体電池の方が優れたサイクル特性を示した。優れた成形性を有する電解質を用いた場合、電極-電解質界面の接触面積が広く、電極層中で均一に充放電反応が進行したためと考えられる。このことから、全固体電池においては、導電率だけでなく、優れた電極-電解質界面の形成が電池のサイクル特性に大きく寄与することを見出した。

第3章では、酸化物型全固体電池の高エネルギー密度化に向けて、新規アモルファス正極活物質の開発を行った。第2章で述べた電極-電解質界面の構築が重要との結果を受けて、活物質自身に成形性を付与することによって優れた電極-電解質界面を構築し、酸化物型全固体電池の充放電特性の向上を期待した。そこで、従来第3周期遷移金属酸化物正極活物質 (LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ など) の Li_2SO_4 とのアモルファス化による活物質自身の成形性向上を狙い、新規正極活物質の合成を検討した。X線回折及び透過型電子顕微鏡観察から、作製した活物質は、電気化学的に不活性な立方晶岩塩型構造が一部残存していたが、大部分はアモルファス化していることが分かった。作製したアモルファス $80\text{LiCoO}_2 \cdot 20\text{Li}_2\text{SO}_4$ (mol%) 正極活物質は、優れた成形性 (相対密度: 75%、720 MPa プレス成形) 及び混合伝導性 (電子伝導度: $1.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, イオン伝導度: $7.8 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) を示し、当初の狙い通り、 Li_2SO_4 をアモルファス相に取り込むことで、成形性とイオン伝導性を兼ね備えた新規な正極活物質の合成に成功した。従来結晶性活物質と作製したアモルファス正極活物質を用いた全固体電池を構築し、 100°C にお

ける充放電特性を 1.6-4.2 V vs. Li、0.25 mA cm⁻² の定電流充放電試験により比較したところ、アモルファス正極活物質を用いた全固体電池の方が優れたサイクル特性、およびレート特性を示すことが分かった。プレス成形後の電極複合体の微細組織を SEM 観察によって評価したところ、結晶性活物質を用いた場合には、活物質粒子内に多くのクラックが生じていることが分かった。一方で、成形性に優れるアモルファス正極活物質を用いた場合、そのようなクラックは観察されず、緻密な電極層が得られていることが分かった。このことから、電極層中での界面接合状態が全固体電池の充放電特性に大きく影響することを見出した。さらに、活物質自身が固体電解質のような高い成形性及びイオン伝導性を有しているため、電極層に活物質のみを用いて作製した全固体電池も二次電池として作動した。この電池は電極層に活物質以外の材料を含んでいないことから、エネルギー密度の観点から最も理想的な電池形態となる。

また、アモルファス正極活物質のより一層の高容量化に向けて、従来の遷移金属カチオンレドックスに加え、酸化物アニオンレドックスの利用を期待してリチウム過剰酸化物である Li₂MnO₃ を添加したアモルファス正極活物質を合成し、それらの充放電特性を評価した。60LiCoO₂·20Li₂MnO₃·20Li₂SO₄ (mol%) 正極活物質を用いた酸化物型全固体電池は、1.6-4.8 V vs. Li の電位範囲で作動させた場合、最大 270 mAh g⁻¹ の大きな初期容量を示したが、サイクル毎に容量劣化が進行し、酸化物アニオンレドックスの可逆性の低いことが示唆された。

第 4 章では、可逆な酸化物レドックスによる活物質の高容量化を期待して、リチウム過剰系正極活物質である Li₂RuO₃ について Li₂SO₄ とのアモルファス化に取り組んだ。第 3 章において、Co, Ni, および Mn などの第 3 周期遷移金属を用いた場合、酸化物イオンレドックスが可逆には進行せず、サイクル劣化が進行した。そこで、第 4 周期遷移金属である Ru に着目した。Ru-O 結合の高い共有結合性により、充電時における酸素ガス発生を抑制することが期待できる。80Li₂RuO₃·20Li₂SO₄ (mol%) 正極活物質を用いた全固体電池は、100°C において 1.6-4.8 V vs. Li の電位範囲で、0.25 mA cm⁻² の定電流充放電を行ったところ、正極重量当たり 270 mAh g⁻¹ の大きな容量と優れたサイクル特性を示した。この容量は、Ru⁴⁺/Ru⁵⁺レドックスによる容量を大幅に超えており、酸化物アニオンによる電荷補償が考えられる。この新規高容量正極活物質の充放電反応機構を XRD、TEM、XAS、XPS などの分析手法を用いて解析した。充電前は、立方晶岩塩型 Li₂RuO₃ 結晶が Li₂RuO₃-Li₂SO₄ アモルファスマトリックスに分散したナノコンポジットであったが、充電後期において岩塩型構造が非晶質化し、放電後において、再度岩塩型構造が生成する可逆な構造変化を示した。この構造可逆性は、全固体電池が優れたサイクル特性を示した要因と考えられる。また、Ru K 端 XANES、EXAFS および O K 端 XANES より、充電初期に Ru⁴⁺/Ru⁵⁺、充電後期に O²⁻/Oⁿ⁻ (n<2) の酸化反応が進行していることを明らかにした。充電後期では Ru⁵⁺-O 結合の対称性の低下が示唆され、局所構造において歪みが生じており、これが岩塩相の非晶質化の一因と考えられる。また XPS 解析から、アモルファス領域において、充放電時に SO₄²⁻ アニオンの電子状態が変化する挙動が観測され、SO₄²⁻ アニオンが Ru⁵⁺ と相互作用することによって、アニオンレドックスが可逆に進行していることが示唆された。

第 5 章では、本論文の総括を行った。本研究において、酸化物型全固体電池を実現するために、固体電解質、および電極活物質双方の成形性に着目して材料開発を行った。これまで、酸化物固体電解質を用いたバルク型全固体電池の報告例が非常に少ない中、新規な電解質、電極材料を開発することで、優れた充放電特性を有する全固体電池の構築に成功した。特に、電極-電解質界面の構築が全固体電池の充放電特性に大きく寄与することを見出した。また、全固体電池において酸化物アニオンレドックスを可逆的に進行させることに初めて成功した。本論文の研究成果が今後の酸化物型全固体電池の研究開発に大きく寄与することが期待される。

審査結果の要旨

本論文は、酸化物固体電解質及び新規正極活物質の開発及びそれらを用いた酸化物型全固体電池の構築に関する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) メカノケミカル法および熱処理により、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 系ガラスセラミック電解質を作製した。その中でも、 $90\text{Li}_3\text{BO}_3\cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ (mol%)は、比較的高い室温イオン伝導度($9.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)を示した。また、 $33\text{Li}_3\text{BO}_3\cdot 33\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 33\text{Li}_2\text{CO}_3$ は、導電率はやや低く $1.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ を示したが、720 MPa 室温プレス成形のみで相対密度 90%と非常に優れた成形性を有していた。これら二つの固体電解質を用いた酸化物型全固体電池を構築し、充放電特性を評価した。どちらの電池も 100°Cにおいて二次電池として作動したが、導電率は低い成形性に優れた後者の電解質を用いた全固体電池が優れたサイクル特性を示した。このことから、全固体電池においては、導電率だけでなく、優れた電極/電解質界面の形成が電池のサイクル特性に大きく寄与することを見出した。
- (2) 酸化物型全固体電池の高エネルギー密度化に向けて、新規アモルファス正極活物質の開発を行った。 LiCoO_2 などの結晶性正極活物質を Li_2SO_4 とアモルファス化することで、成形性とイオン伝導性を兼ね備えた新規な正極活物質の合成に成功した。アモルファス正極活物質を用いた酸化物型全固体電池が結晶性の活物質を用いた場合よりも優れたサイクルおよびレート特性を示すことが分かった。
- (3) 全固体電池の高容量化に向けて、従来のカチオンレドックスに加え、酸化物アニオンレドックスの電荷補償による高容量正極活物質の開発及び全固体電池における充放電特性の評価を行った。 $\text{Li}_2\text{RuO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 系アモルファス正極活物質を用いた全固体電池は、100°Cにおいて、 270 mAh g^{-1} の非常に大きな容量を示した。この全固体電池の充放電機構を詳細に解析したところ、 $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{5+}$ のレドックスに加え、 $\text{O}^{2-}/\text{O}^{\cdot-}$ のアニオンレドックスが進行していることを見出し、世界で初めて、全固体電池において酸化物アニオンレドックスが進行させることに成功した。

これらの諸結果は、酸化物型全固体電池の実現に関して貴重なデータを提供し、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、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。