

称号及び氏名 博士（工学） 作田 敦

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 31 日

論文名 「Development of Bulk-Type All-Solid-State Batteries Using Lithium-Ion Conducting Solid Electrolyte Films」
(リチウムイオン伝導性固体電解質薄膜を用いたバルク型全固体電池の開発)

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘
副査 井上 博史
副査 松岡 雅也

論文要旨

地球温暖化や石油資源枯渇問題を背景に、リチウムイオン二次電池を動力源に用いた電気自動車やハイブリッド自動車に注目が集まっている。現在、リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコンなどの携帯用電子機器に幅広く使用されているが、電気自動車などへの応用には、電池の大型化、高エネルギー密度化、安全性の向上が不可欠である。現状のリチウムイオン二次電池には、電解質として有機電解液が使用されている。この有機電解液を難燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体リチウム二次電池は、電池の安全性の飛躍的向上が期待できる。さらに、エネルギー密度、出力密度、サイクル特性など電池特性の向上も期待される。

全固体電池には、“薄膜型”と“バルク型”の二種類がある。薄膜型全固体電池は、負極薄膜、電解質薄膜、正極薄膜を積層するものである。一方、バルク型全固体電池は、電極活物質や固体電解質の粉末から構成されており、粉末成型によって正極層、電解質層、負極層を積層するものである。薄膜型全固体電池は大型化が困難であり、電気自動車用電源には、バルク型全固体電池が必要になる。優れた全固体電池を開発するためには、高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質が必要である。Li₂S-P₂S₅系固体電解質は、室温で 10⁻³ S cm⁻¹ を超える高いリチウムイオン伝導性を示す。この固体電解質を用いた全固体電池は、数百サイクル以上の充放電においても容量が変化しないという優れた特性を示す。一方で、現状では、数 mA cm⁻² 以上の高電流密度での作動は困難であり、高出力化をはじめとする高性能化は、全固体電池の実用化に不可欠である。

全固体電池は、材料の全てが固体で構成されており、電極-電解質界面は固体-固体界面である。そのため、有機電解液を用いた従来の電池に比べて電極-電解質間の良好な接触界面の構築が難しく、電極-電解質界面でのリチウムイオン移動反応が遅くなってしまう。全固体電池において、高出力での作動を達成するためには、リチウムイオンが高速に移動でき

る良好な電極-電解質界面を形成することが必要である。その方法として、これまで薄膜型全固体電池に使用されてきた固体電解質薄膜をバルク型全固体電池に適用することによって理想的な電極-固体電解質界面を有する全固体電池の構築が可能であるとの着想に至った。

本研究では、酸化物系および硫化物系固体電解質の液相法および気相法による薄膜化プロセスを検討し、電極-固体電解質界面の構築に応用することで、バルク型全固体電池の高性能化を行った。電気化学的インピーダンス測定による全固体電池の内部抵抗解析、および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による電極-固体電解質界面観察により、初期充電後において正極活物質-固体電解質界面に高抵抗の反応生成物層が形成されることを見出した。酸化物系固体電解質薄膜を用いて正極-固体電解質界面を修飾することで高抵抗反応生成物層の形成が抑制され、全固体電池の充放電特性を向上させることができた。気相法で作製した高リチウムイオン伝導性の硫化物系固体電解質薄膜を用いることによって、二つの新規なバルク型全固体リチウム二次電池を構築した。一つは、“固体電解質コート電極活物質粒子を用いた全固体電池”である。電極活物質粒子上に固体電解質薄膜を形成することで、理想的な電極-固体電解質接触界面を有するバルク型全固体電池を構築した。もう一つは、“薄膜固体電解質層を有するバルク型全固体電池”である。固体電解質薄膜を用いることで従来の 100 分の 1 の厚みの固体電解質層を有する全固体電池を試作した。

本論文は 5 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、 LiCoO_2 正極活物質と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を用いて作製した全固体電池の電極-電解質界面の評価および特性向上について述べた。全固体電池に対して電気化学インピーダンス測定を行った結果、電極-固体電解質界面に大きな抵抗成分が存在することを明らかにした。界面抵抗は、電極-固体電解質界面の修飾によって低減できることを示した。界面修飾の方法として、電極粒子上へ $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系などの固体電解質薄膜をコートした。界面修飾には、ゾルゲル法 (液相法) やレーザーアブレーション堆積法 (PLD 法; 気相法) を用いた。リチウムイオン伝導性の異なるコート材料を用いて界面修飾を行い、電極-固体電解質界面抵抗の評価することで、コート材料のリチウムイオン伝導性は界面抵抗の低減と相関することを明らかにした。全固体電池の充放電特性評価によって、界面修飾は全固体電池の出力特性、容量、サイクル特性、低温特性、高温特性の向上に有効であることを見出した。特に電極-固体電解質界面抵抗の低減による出力特性の向上は顕著であり、室温で 6.4 mA cm^{-2} の電流密度でも充放電が行えることを示した。また、従来のリチウムイオン二次電池では使用が困難な 100°C での作動において、極めて高い電流密度である 40 mA cm^{-2} での充放電を達成した。 Li_2SiO_3 による界面修飾を行った全固体電池では、高電位カットオフ条件での初期充放電容量が 90 mAh g^{-1} から 130 mAh g^{-1} に増加することを示した。充放電サイクル特性も界面修飾によって向上し、50 サイクルの充放電後も 110 mAh g^{-1} 以上の容量を維持した。以上の結果から、電極-固体電解質界面の構造が、全固体電池の内部抵抗や充放電特性に大きく影響を及ぼすことを見出した。また、酸化物系固体電解質を用いた界面修飾によって充放電特性が向上することを示し、高性能全固体電池を構築するための設計指針を示した。

第 3 章では、 LiCoO_2 と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質間の界面を断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって解析した。 LiCoO_2 と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ の界面で、微結晶性の反応生成物層の形成、および LiCoO_2 と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ の間でコバルト元素と硫黄元素の相互拡散が確認された。界面付近の元素分布より、反応生成物は硫化コバルト類似化合物であることが示唆された。 LiCoO_2 と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 界面の反応が電極-固体電解質間の大きな抵抗の要因であると考察した。酸化物系固体電解質膜を用いた電極-固体電解質修飾によって、反応生成物層の形成およびコバルト元素と硫黄元素の相互拡散が抑制されることを明らかにした。この界面修飾による電極-固体電解質界面構造変化の抑制が、第 2 章で明らかにした電極-固体電解質界面抵抗の低減の要因であると結論した。以上の結果より、電極-固体電解質界面の反応による構造劣化を抑

制することが、高性能全固体電池の構築に重要であることを示した。

第4章では、高リチウムイオン伝導性硫化物固体電解質薄膜の作製について、またその固体電解質薄膜を用いた二つの新規なバルク型全固体電池の構築について述べた。

レーザーアブレーション堆積法 (PLD 法) を用いて、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を薄膜化した。成膜条件を検討する中で、成膜時の雰囲気ガス圧が、得られる膜の組成、局所構造に大きな影響を与えることを見出した。 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)組成のターゲットを用いて、雰囲気アルゴンガス 5 Pa の条件で成膜することで、メカニカルミリング法で作製した $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 電解質粉末と類似の局所構造を有する薄膜が作製可能であることを見出した。得られた薄膜を 200°C で熱処理することで導電率が向上することを示した。そのリチウムイオン伝導性は室温で約 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、PLD 法を用いた $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質薄膜の作製条件を確立した。

PLD 成膜チャンバー内に振動装置の付いた容器を設置することで、電極活物質粒子上への固体電解質薄膜の形成を可能にし、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質コート電極活物質粒子を作製した。作製した硫化物固体電解質コート電極活物質粒子の断面 TEM 観察により、良好な電極-固体電解質の接触界面を確認した。この固体電解質コート電極活物質粒子を用いて、バルク型全固体電池を構築した。硫化物固体電解質コート電極活物質粒子のみを電極層として用いた全固体電池が充放電可能であった。このことより、電極活物質粒子上に形成した固体電解質薄膜がリチウムイオン伝導パスとして機能することを示した。また、電池作製時の加圧プレスによって電極活物質粒子同士が接触し、電子伝導パスを形成していることが示唆された。固体電解質コート電極活物質粒子を用いることで、固体電解質粉末の混合量を減少させることができ、従来の全固体電池よりも電極活物質粒子の充填密度を増加できることを明らかにした。この全固体電池のさらなる高性能化には、コート量の増加、作製した粒子に対する熱処理、少量の固体電解質粉末の添加が有効であることを見出した。固体電解質コート LiCoO_2 粒子を用いた全固体電池は、電極複合体の重量あたり 80 mAh g^{-1} の容量を示し、従来の電極複合体を用いた電池と比較して容量を 20%増大させることができた。さらに、電解質層に固体電解質薄膜を用いたバルク型全固体電池を試作した。これまで全固体電池の電解質層は、厚さ数百 μm 固体電解質粒子の加圧成型体であったが、固体電解質薄膜を用いることで固体電解質層の厚みを 3 μm にまで減少した。作製した全固体電池は可逆に充放電が可能であることを示した。

第5章では、本論文で得られた結論を総括した。

本論文では、電極-固体電解質の界面構築、及び固体電解質層の薄型化に固体電解質薄膜を適用することで、バルク型全固体電池の高性能化が可能であることを示した。

審査結果の要旨

本論文は、リチウムイオン伝導性固体電解質薄膜を用いたバルク型全固体リチウム二次電池の開発について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 全固体リチウム二次電池の電気化学的手法を用いた解析によって、全固体電池のコバルト酸リチウム正極-硫化物系固体電解質の界面に大きな抵抗成分が存在することを明らかにした。この抵抗は、ケイ酸リチウムやチタン酸リチウムなど酸化物系固体電解質の正極活物質粒子上へのコーティングによって低減可能であることを示した。コーティング手法としては、液相法および気相法などの薄膜技術を応用している。正極上に形成したコーティング層のリチウムイオン伝導性が抵抗の低減に重要であることを明らかにした。界面修飾による界面抵抗の低減によって、全固体電池の出力特性、容量、サイクル特性、低温特性、高温特性が向上することを明らかにした。

- (2) 正極－固体電解質界面の構造解析により、充電後の正極－固体電解質で正極と固体電解質の構成元素であるコバルト、リン、硫黄が相互拡散し、反応生成物層が形成していることを明らかにした。この反応生成物層が上記の界面抵抗の要因であることを見出した。この反応生成物層は、上述したコーティングによって抑制されることを明らかにし、全固体電池における電極－固体電解質間の界面設計に対する指針を示した。
- (3) 電極活物質粒子表面を高リチウムイオン伝導性の硫化物系固体電解質でコーティングすることで、これまでに報告例のない電極－電解質複合材料を設計した。電極－固体電解質間の接触界面、および電極活物質へのリチウムイオンの伝導経路が改善され、固体電解質の使用量を低減することが可能になり、電池のエネルギー密度の向上に有効であることを示した。また、電解質層に固体電解質薄膜を用いたバルク型全固体電池を試作し、充放電に成功した。

以上の諸成果は、全固体リチウム二次電池において難題とされている電極－電解質界面構築手法に関する重要な知見を与えるとともに、全固体電池の高出力化や高容量化に対するの貴重なデータを提供しており、本分野の学術的・産業的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。