

称号及び氏名	博士（工学） 乙山 美紗恵
学位授与の日付	2020年3月31日
論文名	「Reaction Analyses of Composite Electrodes for Designing High Performance All-Solid-State Lithium Batteries」 (全固体リチウム電池の高性能化に向けた電極複合体の反応解析)
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

リチウムイオン電池は小型用途だけでなく、電気自動車用の電源や再生可能エネルギーの電力貯蔵デバイスなどの大型用途への応用が期待されており、さらなる高エネルギー密度化と信頼性の向上が求められている。近年、難燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池が安全性の高い次世代型蓄電池として注目されており、開発が進められている。

全固体電池では、電極活物質と固体電解質からなる電極複合体が用いられており、それぞれ Li^+ イオンの貯蔵と伝導を担っている。特に、成形性の高い硫化物固体電解質を用いた場合は、室温での加圧成形のみで緻密化し、室温で作動可能な全固体電池を作製できる。この電池の実用化を阻む課題として、電極複合体において、固体-固体界面および空隙が多く存在し、連続的な Li^+ イオン伝導パスが取りづらくなることが挙げられる。これによって、活物質に Li^+ イオンが十分に到達しないことで利用率が制限され、容量低下を招く。この課題に対して、解析により全固体電池内部での劣化要因を理解したうえで電極複合体を設計することが重要である。しかし、大気安定性の低い硫化物材料を取り扱う難しさから、これまでは十分に全固体電池が解析されないままに、電極複合体が設計されてきた。そこで、本研究では、硫化物型全固体電池内部の解析手法を用いて、電池の高性能化に向けた電極複合体の課題抽出に取り組んだ。反応解析手法として、電極複合体中の反応分布に着目し、複合体中の個々の電極活物質の利用率を調べることによって、初めて電池内部での反応を可視化した。

また、電池の高性能化に向けて、長期にわたって電池を繰り返し充放電サイクルさせるこ

とも極めて重要である。電極複合体の化学的安定性はサイクル特性に影響する因子の一つであり、電極複体内において、電極活物質と固体電解質の接触界面での副反応によって反応生成物が生じ、これが抵抗成分となることで、電池が劣化する懸念がある。そこで、劣化加速試験として、複合体中の活物質に対する電解質の熱的安定性の評価を通して、長期サイクル性に優れた電極複合体について検討した。

本研究では、全固体電池の高性能化に向けて、反応分布評価および熱的安定性評価により電極複合体における課題の抽出を行い、複合体の設計指針を得ることを目的とした。本論文はその成果をまとめたものであり、4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、ラマンイメージングおよび光学顕微鏡観察を用いて、正極複合体および負極複合体の反応分布評価を行った。ラマン分光法では、充放電に伴う電極活物質の構造変化をスペクトル変化として表すことが可能である。 Li_3PS_4 ガラス電解質と LiCoO_2 正極活物質からなる正極複合体を用いた電池を作製し、異なる容量まで充電させた際の正極複合体のラマンスペクトル変化を調べると、電解液を用いた電池で報告されているスペクトル変化と同様の挙動を示すことがわかった。また、充電状態の正極複合体中の異なる LiCoO_2 粒子のラマン分光分析を行ったところ、全く充電反応に寄与していない LiCoO_2 や、過充電状態にある LiCoO_2 が混在していることが明らかになった。ラマンイメージング測定では、波数に応じた色分けによって電極複合体層中における反応分布を可視化することができる。そこで、複合体中のどのような部分で未充電状態および過充電状態の LiCoO_2 が生じているのかをラマンイメージングにより調べた。充電後の全固体セルにおける、正極複合体層断面のラマンイメージング像より、活物質粒子が凝集して存在し、電解質との接触が不十分なところでは未充電状態となっていることがわかった。よって、活物質周りに Li^+ イオン伝導パスを十分に形成しないと電池反応が進行しにくいことを実験によって初めて実証した。さらに、過充電状態時に生じる Co_3O_4 などの副生成物は、電解質セパレータ層近傍に多く存在し、電解質層側に近い LiCoO_2 が充電反応に寄与しやすいことが示唆された。そこで、 Li^+ イオン伝導パスを確保するために、電解質を微粒子化して、活物質と電解質の接触点を多くした正極複合体を作製し、同様のラマンイメージング測定を行ったところ、どの活物質粒子も平均的に充電され、劣化要因となる副生成物が生成しにくく、電池性能が向上することを明らかにした。このように、ラマンイメージングによる反応分布の可視化により、活物質-電解質間の十分な固体界面接触が電池高性能化に向けて重要であることを明らかにした。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) 正極は LiCoO_2 の Co の一部を Ni と Mn に置換した材料で LiCoO_2 よりも高容量、長寿命、低コストという特長を有していることから、市販の電池にも広く用いられている。しかし、全固体電池における NMC 正極複合体層の電池反応分布については調べられていない。充放電時におけるラマンイメージング測定を行ったところ、均一に充放電反応が進行していることがわかり、NMC 正極を用いた電池が高容量を示すことと関係していることが示唆された。

黒鉛負極は Li 金属に匹敵する卑な電位を有することから電解液を用いた電池において広く用いられているが、全固体電池に適用し、反応解析を行った例は少ない。黒鉛負極に Li が挿入されるにつれてそのステージ構造が変化し、色が黒から濃青、赤、金と変化する。そこで、黒鉛の色変化を顕微鏡によって観察することによって、黒鉛負極と Li_3PS_4 電解質からなる負極複合体の反応分布の可視化に取り組んだ。黒鉛と電解質の重量比を 50:50、60:40、70:30 と変えて電極複合体を作製し、反応分布を比較したところ、50:50 の重量比のものが最も高容量かつ均一な反応分布を示した。より詳細に電池内部での反応を理解するためには、電池作動時にどのように反応が進行していくのかを把握することが必要である。そこで、電池ペレットの集電体に観察用の穴を開け、その場観察用のセルを自作した。充放電しながら測定を行うオペランド顕微鏡観察を行ったところ、電極層の厚みが不均一な場合、電極層が薄い部分から反応が進行しやすいことがわかった。さらに、黒鉛負極層断面のオペランド

顕微鏡観察にも取り組み、電解質セパレータ層側から反応が進行していく様子を捉えることに成功した。サイクルを重ねるにつれて、電解質層から離れた位置に存在する黒鉛は金色を示さなくなることから、これが容量低下と関係していると考えられる。さらに、画像解析により、黒鉛負極層の厚みが約 6%増加していることがわかり、サイクル後の電池を走査型電子顕微鏡で観察したところ、電極層内の電解質部分にクラックが生じていることも明らかになった。よって、サイクル時の断面方向の不均一な反応分布形成の原因の一つとして、黒鉛の体積変化によって電解質部分にクラックが生成しやすく、黒鉛活物質への Li^+ イオン伝導パスが制限されたことが挙げられる。

第 3 章では、NMC 正極と Li_3PS_4 電解質もしくは Li_4SnS_4 電解質から構成される正極複合体の充電前後における熱的安定性を比較した。NMC 正極と Li_3PS_4 電解質からなる正極複合体を用いた全固体電池は室温で良好なサイクル特性を示すことが報告されているが、 Li_3PS_4 電解質よりも熱的安定性が高い電解質を用いることができれば、サイクル特性の低下の要因となる副反応が生じにくく、より一層の電池性能の向上が期待できる。

充電前の複合体の示差熱分析より、NMC- Li_3PS_4 複合体では、 400°C 付近に発熱挙動を観測したのに対し、NMC- Li_4SnS_4 複合体では、顕著な発熱挙動は見られなかった。充電前の複合体を 250°C で熱処理したところ、NMC- Li_3PS_4 複合体では、ラマン分光分析より、 PO_4^{3-} のユニットを観測した。よって、一部で Li_3PS_4 の S が O に置換され、分解反応が生じていることが明らかとなった。一方、NMC- Li_4SnS_4 複合体では、副反応が生じていないことがわかった。熱処理前後の複合体を用いて電池特性を比較したところ、NMC- Li_3PS_4 複合体では、熱処理によって容量が低下した。一方、NMC- Li_4SnS_4 複合体では、熱処理によって、 Li_4SnS_4 が分解せずに緻密化が促進されることで、空隙の少ない複合体層を作製でき、電池性能が熱処理前と比較して向上することを明らかにした。

また、室温で初回充電させた電池の正極複合体を採取して加熱し、熱的安定性を比較した。X 線回折の結果から、NMC- Li_3PS_4 複合体を 300°C で加熱すると、NMC 由来の O と Li_3PS_4 由来の S の交換反応が生じ、遷移金属硫化物と Li_3PO_4 に分解することがわかった。NMC- Li_4SnS_4 複合体では、遷移金属硫化物がより高温で加熱した際に生じていたことから、充電後の NMC に対して、 Li_4SnS_4 電解質は Li_3PS_4 電解質よりも高い熱的安定性を持つことが明らかになった。これは HSAB 則に基づき、P よりもより軟らかいルイス酸である Sn と結合している S は、硬いルイス塩基である O と置き換わりにくいためと結論した。

第 4 章では、本論文で得られた成果の総括を行った。本研究において、これまでに報告例がなかった硫化物型全固体電池における電極複合体層中の反応分布評価方法を提案し、実験と解析を行うことによって、電極層内における電極活物質の反応を可視化した。その結果、全固体電池の高性能化に向けた電極層の課題を抽出できた。また、HSAB 則に基づいて、酸素との交換反応が生じにくい硫化物固体電解質を正極複合体に用いることで、充電後の酸化物正極活物質に対しても高い熱的安定性を示すことが明らかとなった。以上の結果より、電池特性の向上にむけて、電気化学反応が生じる活物質との十分な接触面積を確保するための電解質の微粒子化と、活物質に対する高い熱的安定性が重要であることを見出した。本論文で得られた知見を電極複合体の作製プロセスへ応用することによって、全固体リチウム電池の高性能化に大きく貢献できると考えられる。

審査結果の要旨

本論文は、全固体リチウム電池の高性能化に向けて、電極複合体の反応分布評価と、複合体中の活物質に対する電解質の熱的安定性の評価に関する研究成果をまとめたものであり、以下の結果を得ている。

- (1) 充放電時に電極活物質のラマンスペクトルが変化することに着目し、ラマンイメージング測定により、初回充電後の LiCoO_2 正極複合体の反応分布を評価した。そこで、活物質と電解質の接触が不十分であると未充電状態になることを明らかにした。また、電解質を微粒子化して、活物質と電解質の接触点を多くした複合体では、均一な反応分布が得られ、劣化要因となる過充電状態時に生じる副生成物が生成しづらく、電池性能が向上することを見出した。さらに LiCoO_2 よりも高容量を示す $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) 正極複合体においても反応分布を評価したところ、均一に充放電反応が進行していることを明らかにした。
- (2) 充放電時に黒鉛負極の色が変化することに着目し、光学顕微鏡観察により、黒鉛負極複合体の反応分布を評価した。そこで、黒鉛と電解質の重量比によって Li^+ イオン伝導パスが異なり、それに伴い反応分布が異なることを明らかにした。さらに、充放電しながら黒鉛負極複合体を観察したところ、サイクルを重ねるにつれて反応に寄与する黒鉛の量が減少していく様子を捉えることに成功した。不均一な反応分布が生成する原因として、黒鉛の体積変化によって複合体中の電解質部分にクラックが生成しやすく、黒鉛への Li^+ イオン伝導パスが制限されることを見出した。
- (3) NMC 正極複合体において、 Li_3PS_4 電解質の代わりに、より化学的安定性の高い Li_4SnS_4 電解質を用いると高温時の副反応が抑制されたことから、 Li_4SnS_4 電解質は熱的安定性が高いことを実証した。さらに、 Li_4SnS_4 電解質を用いた NMC 正極複合体では、熱処理によって電解質が分解せずに緻密化が促進され、電池性能が熱処理前と比較して向上することを明らかにした。

以上の諸成果は、これまで十分に検討されていなかった電極複合体の解析を初めて行い、全固体電池の高性能化に向けて最も重要となる電極複合体の構築に関して重要な知見を与えたものであり、電池分野の学術的かつ産業的な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。