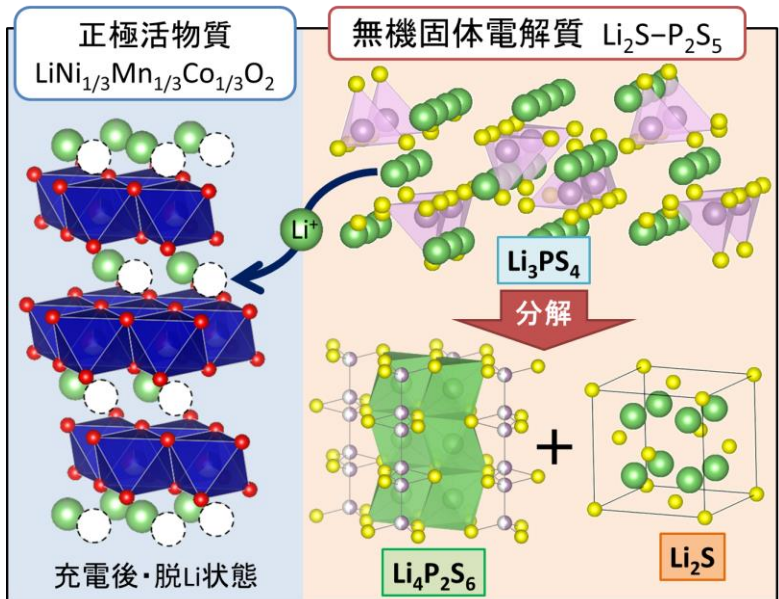


## 全固体リチウム電池実現に向けた熱安定性評価技術を開発 ～全固体電極材料の発熱メカニズム解明に一步前進～

### ■研究成果のポイント■

1. 全固体リチウム電池用正極複合体が示す発熱反応の主たる要因は、無機固体電解質の結晶化であることを透過型電子顕微鏡による加熱その場観察<sup>注1)</sup>によって初めて明らかにしました。
2. 正極複合体の発熱反応には、活物質との界面接触に起因する無機固体電解質の分解反応が関与していることが分かりました。
3. 本研究成果は、次世代全固体リチウム電池の実用化に大きく貢献します。



公立大学法人大阪府立大学（理事長：辻 洋）の塚崎 裕文 特任助教、森 茂生 教授、林 晃敏 教授、辰巳 砂 昌弘 教授と、国立研究開発法人物質・材料研究機構（理事長：橋本 和仁）の田中 喜典 特別研究員、大野 隆央 特命研究員らは JST（理事長：濱口 道成）戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)の一環として、近年全固体リチウム電池への応用が期待されている全固体電極材料の熱安定性評価技術を開発し、その発熱反応のメカニズム解明に一步前進しました。

現在、リチウムイオン二次電池は、大型化や高エネルギー密度化によって、電気自動車等の車載用電源や家庭用大型蓄電池としての応用が期待されています。実用化には、電池の発熱や発火等を抑え、安全性を確保することが必須です。また、発熱は電池の寿命を劣化させる要因にもなります。従って、電池材料の発熱挙動の評価や電池材料が示す発熱反応の要因を解明することが非常に重要です。

本研究では、硫化物系無機固体電解質  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  と正極活物質  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  からなる正極複合体に着目し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた加熱その場観察によって、本材料の熱的安定性について調べました。さらに、得られた TEM 観察結果と第一原理計算<sup>注2)</sup> を元に、起こりうる化学反応、ならびにこの正極複合体が示す発熱反応の起源について検討しました。なお、本研究成果は Scientific Reports 誌にて、日本時間 2018 年 4 月 18 日に掲載される予定です。

## 【研究の背景】

近年自動車や家庭用の電源として、安全性の観点から、可燃性有機溶媒を不燃性の無機固体電解質に置き換えた、全固体リチウム電池が注目されています。無機固体電解質の中でも特に硫化物系無機固体電解質は、酸化物系よりもイオン伝導度が高く、広い電位域において電気化学的に安定であることから、全固体リチウム電池への応用が期待されています。

これまで本研究グループは、透過型電子顕微鏡（以下 TEM）を用いて全固体リチウム電池材料の熱的安定性を評価してきました。その一環として、硫化物系無機固体電解質の1つである  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質に着目し、非結晶状態の直接観察、さらにはガラスの結晶化挙動を「加熱その場観察」できる実験技術を開発しました。

全固体リチウム電池の実用化には、電池材料の発熱挙動を調べ、発熱反応の要因を解明することが極めて重要です。本研究では、TEM 観察技術と第一原理計算を組み合わせ、正極活物質  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  と  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質からなる正極複合体が示す発熱反応の要因について検討しました。

## 【研究内容と成果】

本研究では、正極活物質  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （以下 NMC）と硫化物系無機固体電解質  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （以下 LPS）からなる正極複合体が示す発熱反応の要因について調べました。

図1は充電後 NMC-LPS 正極複合体の熱的性質を示差走査熱量測定<sup>注3)</sup>で調べた結果です。一定に加熱していくと、300~400 °Cの温度範囲に2つの発熱反応が生じています。

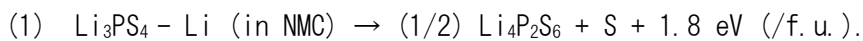
これら発熱反応の要因を明らかにするため、加熱時における NMC-LPS 正極複合体の構造変化をその場 TEM 観察により調べました。その結果、正極活物質 NMC には構造変化はなく、一方 LPS では結晶化が生じることが分かりました。

図2は、TEM 観察において充電後 NMC-LPS 正極複合体を透過した電子のうち散乱角の小さい電子を検出した「明視野像」（図2左上）と、LPS 領域における電子回折図形の温度変化です。まず室温（20 °C）では、非結晶状態を示すハローパターン<sup>注4)</sup>が観察されます。この状態から加熱していくと、250 °C付近で結晶化が始まるものの、350 °C付近までは結晶化は緩やかに進行します。ところが、400 °C以上になると、強く明瞭なデバイリング<sup>注5)</sup>が出現し、結晶化が大きく進行したことが分かります。

各温度の電子回折図形から析出結晶相の同定を行った結果、200~350 °Cでは  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、400 °C以上では  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  や  $\text{Li}_2\text{S}$  が析出することが分かりました。通常、LPS 単体を加熱した場合には、仕込み組成に対応する  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  のみが析出します。従って、LPS の結晶化挙動は、活物質 NMC との界面接触の有無によって大きく異なることが明らかになりました。

図3は、図2における一連の電子回折図形に対応する実像の温度変化です。これらの像は TEM 観察において試料を透過した電子のうち散乱・回折した電子を検出する「暗視野法」を用いて撮影しています。暗視野法では、結晶化により出現した回折スポットに絞りをかけて結像します。このため、結像に使ったスポットに対応した結晶粒が明るいコントラストとして観察でき、結晶粒の析出形態やサイズ等を可視化できます。実像の温度変化からも 400 °Cを境に結晶化領域が一気に増加している様子が観察されます。このように、NMC-LPS 正極複合体中の LPS では、発熱反応が存在する高温域において、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  や  $\text{Li}_2\text{S}$  の析出に伴い、結晶化が大きく進行することが分かりました。

続いて、以上の TEM 観察結果をふまえ、第一原理計算によるシミュレーションを元に各結晶相の生成エネルギーや化学反応について検討しました。その結果、2つの化学反応がエネルギー的に生じ易い可能性が見いだされました。



まず(1)は、充放電により脱Li状態になったNMCによって $\text{Li}_3\text{PS}_4$ からLiイオンが引き抜かれ、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ に分解する反応です。一方(2)は、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 自身が $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ と $\text{Li}_2\text{S}$ に分解する反応です。反応生成物の $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ や $\text{Li}_2\text{S}$ が結晶化すると、その結晶化エネルギーが発熱として観測されます。

以上の解析結果から、NMC-LPS正極複合体の発熱反応には、図4に示すように $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の分解によって生成される $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ や $\text{Li}_2\text{S}$ の結晶化に伴う発熱が関与している可能性が示唆されました。このような加熱その場観察と第一原理計算を組み合わせた発熱挙動の解析手法は、他の電池材料への応用も大いに期待できます。

#### 【今後の展開】

研究グループは今後、結晶化エネルギーの計算も進め、発熱反応の要因をさらに明確化していきます。

また、LPSの結晶化挙動がNMCとの界面接触によって大きく異なる要因として、結晶化する前の非結晶状態、すなわち、局所領域における原子やクラスターの結合状態も関与していることが予想されます。そこで今後は、X線吸収分光法やナノビーム電子回折法等を用いた非結晶状態の解析も取り入れます。

このように、電池材料の発熱挙動とその要因について多角的に評価し、全固体リチウム電池の実用化に貢献していきたいと考えています。

【参考図】

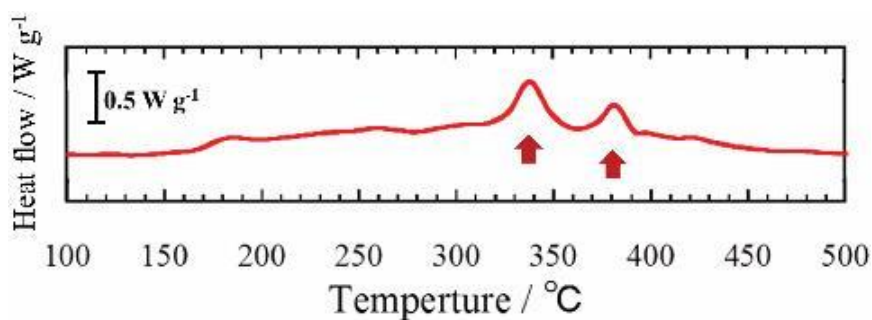


図 1. 充電後 NMC-LPS 正極複合体の示差走査熱量測定結果  
300~400 °C の温度範囲に 2 つの発熱反応が存在

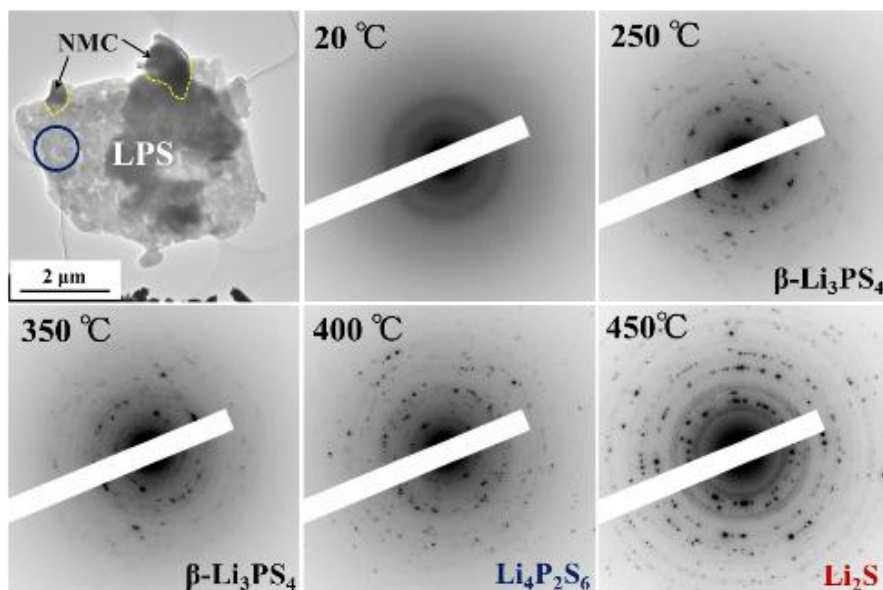


図 2. 充電後 NMC-LPS 正極複合体の明視野像と LPS 領域における電子回折図形の温度変化  
電子回折図形は明視野像中の青丸で示した LPS 領域から取得

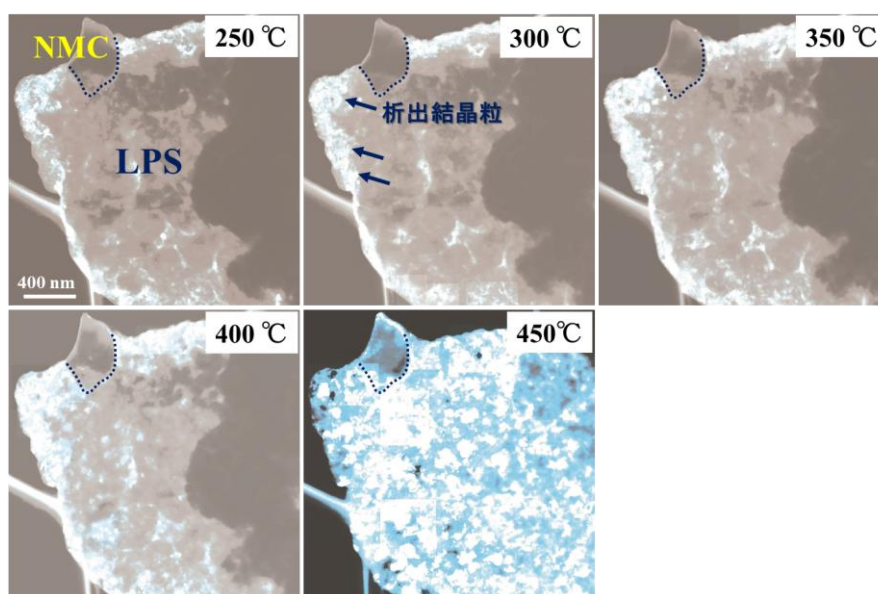


図 3. NMC-LPS 正極複合体中における LPS の結晶化過程を示す一連の暗視野像  
結晶化した領域は明るいコントラストとして観察される

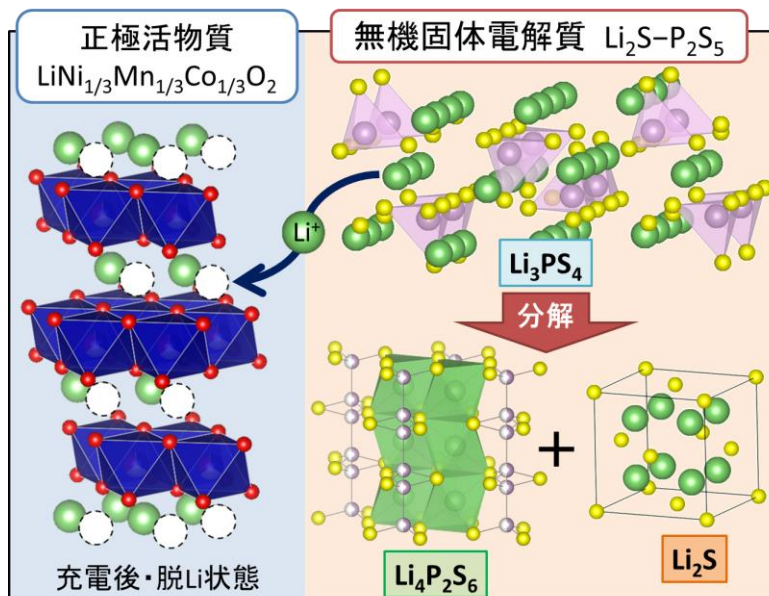


図4. 充電後 NMC-LPS 正極複合体中で生じる LPS の分解反応

#### 【用語解説】

##### 注1) 加熱その場観察

その場観察とは、TEM 鏡体内で試料の微細構造、ならびに相変化や結晶化挙動の過程をリアルタイムで直接観察することを言います。本研究で用いた加熱 TEM ホルダーには、不活性ガス雰囲気を持すだけでなく、温度をリアルタイムに制御できる機能があります。これにより、加熱時における電極複合体の構造変化を直接観察することが可能です。

##### 注2) 第一原理計算

第一原理計算とは、量子力学に基づいて、物質の電子状態やエネルギーを経験的なパラメータを用いずに計算する手法です。電子状態の変化を考慮するので、原子間の結合の組み替えが起こる化学反応を高精度に解析することができます。

##### 注3) 示差走査熱量測定

測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測することで、相転移や結晶化等による吸熱・発熱反応を測定する熱分析の手法です。

##### 注4) ハローパターン

結晶には周期構造が存在するため、電子回折図形では周期構造に起因する回折スポットが観察されます。一方、ガラス等の非結晶は、等方的（どの方向にも性質が同じ）でかつ結晶のような周期構造を持たないため、強度の弱い同心円状の回折パターンが観察され、一般的にハローパターンと呼ばれます。

##### 注5) デバイリング

多結晶物質に電子線が入射したとき得られる環状の回折パターンのことをデバイリングと呼びます。多結晶試料から得られる回折パターンは、方位の異なる各結晶粒からの回折スポットが重なり、リング状に観察されます。

## 【発表雑誌】

論文名：Crystallization behavior of the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass electrolyte in the  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  positive electrode layer (全固体系 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極複合体における $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラス電解質の結晶化挙動)  
著者：塚崎裕文<sup>1</sup>，森要太<sup>1</sup>，乙山美紗恵<sup>1</sup>，由淵想<sup>1</sup>，浅野能正<sup>1</sup>，田中喜典<sup>2</sup>，大野隆央<sup>2</sup>，森茂生<sup>1</sup>，林晃敏<sup>1</sup>，辰巳砂昌弘<sup>1</sup>

(1 大阪府立大学 大学院工学研究科、2 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

掲載誌：Scientific Reports

doi: 10.1038/s41598-018-24524-7 (オープン・アクセスのため無料で閲覧可能)

公表日時：日本時間 2018 年 4 月 18 日(水)18 時

## 【問い合わせ先】

### ■研究内容に関すること

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 特任助教

塚崎 裕文 (つかさき ひろふみ)

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1 Tel: 072-252-1161

E-mail: h-tsukasaki57 [at] mtr.osakafu-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください。

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 教授

森 茂生 (もり しげお)

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1 Tel: 072-254-9318

E-mail: mori [at] mtr.osakafu-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください。

### ■JST 事業に関すること

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 低炭素研究推進グループ 調査役

江森 正憲 (えもり まさのり)

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町 Tel: 03-3512-3543

E-mail: alca [at] jst.go.jp [at] の部分を@と差し替えてください。

### ■報道提供に関すること

大阪府立大学 理事長室 広報課広報グループ

塩根 春華 (しおね はるか)

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1 Tel: 072-254-9103

E-mail: koho [at] osakafu-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください。

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3 Tel: 03-5214-8404

E-mail: jstkoho [at] jst.go.jp [at] の部分を@と差し替えてください。