

称号及び氏名 博士（工学） 長尾 元寛

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 「**Design and Microstructural Observation of Composite Electrodes in**

**All-Solid-State Rechargeable Li/S Batteries with High Capacity**

(高容量全固体 Li/S 二次電池の電極複合体の設計と  
微細組織観察)」

論文審査委員 主査 教授 辰巳砂昌弘

副査 教授 井上 博史

副査 教授 森 茂生

## 論文要旨

環境問題解決が喫緊の課題となった現在において、電気自動車やスマートグリッドに用いられる蓄電池の担う役割は大きい。このような大型電源用途では、安全性の確保とエネルギー密度の向上が極めて重要な課題となる。安全性の問題を本質的に解決できる究極の蓄電池として無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池への期待は大きい。

微粒子の積層体から構成されるバルク型全固体電池の電極層には、電極活物質、固体電解質と導電助剤を混合した電極複合体が用いられる。高性能な全固体電池の実現には、高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質の開発が不可欠である。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質は  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  を超える高い導電率を示す。この固体電解質を用いた全固体リチウム電池は、数百サイクル以上の充放電においてほとんど容量劣化しない優れた特性を示す。電池の大型化に求められる性能として高エネルギー密度化が挙げられ、特に、電池の高容量化が重要なファクターとなる。電池の高容量化を達成するためには二つのポイントがある。一つは、電極材料の選択であり、全固体電池に適した電極活物質の探索と開発が求められる。二つ目は、電極-電解質界面の構築で

ある。全固体電池では、電気化学的反応場となる電極-電解質間が固体-固体界面となるため、いかに良好な接触界面を構築できるかが重要となる。また、全固体電池の充放電の際には、電極活物質粒子は固体電解質との界面接触を保持した状態で体積変化を生じることになる。そこで、電極-電解質間における構造解析および界面観察は、全固体電池の作動特性を理解する上で重要である。

本研究では、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池において様々な高容量電極材料の電気化学的特性と電極-電解質界面における構造解析および形態観察を行った。得られた知見を電極複合体の作製にフィードバックすることで全固体電池の高容量化を行った。さらに、充放電中における電極-電解質界面の形態変化を直接調べるために、バルク型全固体リチウム二次電池における“その場(in-situ)”測定に取り組んだ。

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、全固体リチウム二次電池における硫黄系正極材料の充放電特性評価と電極-電解質界面の透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細組織観察を行った。

硫黄系材料の中で遷移金属を含む正極活物質として、電気伝導度が高く、インターカレーション反応を示す  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$  シェブレル化合物を選択した。この活物質は層状構造を保持しながら電気化学反応が進行するため、全固体電池は室温で2000サイクルの充放電を繰り返しても劣化することなく理論容量とほぼ同等の  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  を保持した。100°C以上の高温で電池を作動させた場合には、 $40 \text{ mA cm}^{-2}$  の大電流密度下で約  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  の可逆容量が観測された。電極-電解質界面のSTEM-EDX分析の結果、活物質からCuが電解質側へ拡散していることを明らかにし、新たに生成した硫化銅が充放電反応に寄与して高容量が得られていることを見出した。

一方で、単体硫黄は正極活物質として極めて高い理論容量を有し、リチウム挿入に伴う硫黄の還元(放電)によって $\text{Li}_2\text{S}$ が生成する反応機構が知られている。しかし、硫黄や $\text{Li}_2\text{S}$ のみを活物質に用いた全固体Li/S電池は充放電が困難であった。そこで、全固体Li/S電池の電気化学的特性向上のために以下の検討を行った。まず、硫黄系活物質とともにナノカーボンと固体電解質をメカニカルミリング(MM)処理することで電極複合体の粒子径の低減と粒子間の接触面積の増大を図った。これにより可逆容量

および出力特性が飛躍的に向上することを明らかにした。特に硫黄活物質を用いた電池は 200 回の繰り返し充放電を行った後においても、 $1000 \text{ mAh g}^{-1}$  の大きな容量を保持した。より一層の接触面積の増大を目的として、硫黄融液を経由した電極の複合化を行った。硫黄融液の粘性の低い温度において電極の複合化を行うことで、電極中の硫黄の含有量を増大させることが可能となり、電極重量あたりのエネルギー密度を  $760 \text{ Wh kg}^{-1}$  から  $1000 \text{ Wh kg}^{-1}$  に増大させることに成功した。一方、 $\text{Li}_2\text{S}$  活物質の微粒子化を目的として、乾式や湿式条件下での MM 処理を行った。湿式 MM 処理を行うことで凝集のない  $3 \mu\text{m}$  以下の粒子が得られ、この粒子を用いた電極複合体では 80% 以上の  $\text{Li}_2\text{S}$  の利用率を得ることができた。電極内のナノスケールでの形態および反応メカニズムを明らかにするため、充放電前後の  $\text{Li}_2\text{S}$  電極に対して高分解能 TEM 観察を行った。充放電前には数 nm の  $\text{Li}_2\text{S}$  電極活物質が固体電解質中に高分散していることを明らかにし、これが  $\text{Li}_2\text{S}$  の高い利用率が得られた原因であると考察した。充電反応生成物がアモルファスであり、その後の放電後において、活物質中にはナノサイズの微結晶が高分散していた。この微結晶は  $\text{Li}_2\text{S}$  または多硫化リチウム  $\text{Li}_2\text{S}_x$  と同定した。さらに、20 サイクル後においても初期サイクル後と類似の構造を有していることから、電極構造の維持によって良好なサイクル特性が得られたと結論した。

以上の検討から、ナノサイズの電極活物質が高分散した電極複合体の作製プロセスを確立し、これを電極層に用いることによって全固体  $\text{Li/S}$  電池を高容量化することができた。

第 3 章では、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系固体電解質と様々な負極活物質を組み合わせた全固体リチウム二次電池を構築し、電気化学特性および電極-電解質界面の形態観察を行った。負極活物質として合金化反応、インターカレーション反応、溶解・析出反応を示す材料について取り上げた。

合金系負極材料である  $\text{Sn}$  は大きな理論容量を有する反面、リチウムとの合金化による体積変化が大きく、数サイクルで急激に容量低下する。 $\text{Sn}$  を用いた全固体電池は、1 サイクル目に不可逆容量を示したが、10 サイクルの間ほとんど容量劣化が観測されなかった。XRD による電極構造解析の結果、合金化反応による  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  の生成と脱合金化反応による  $\text{Sn}$  の再生成が可逆的に進行することを明らかにした。良好なサイクル特性を示した要因は、導電助剤や固体電解質が活物質の体積変化を緩和したためであると考察した。また、金属リン化合物である  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  が電気化学的なりチウムの挿

入によって、リチウム合金相と高いリチウムイオン伝導性を有する  $\text{Li}_3\text{P}$  が生成することを XRD およびラマン分光法を用いて明らかにした。リチウムの挿入に伴ってリチウムイオン伝導パスとなる  $\text{Li}_3\text{P}$  が電極中に自己形成されるため、 $\text{Sn}_4\text{P}_3$  活物質のみを電極に用いた全固体電池が充放電可能であり、 $650 \text{ mAh g}^{-1}$  の大きな可逆容量を示すことを見出した。このように全固体電池は、有機電解液を用いた電池よりも優れたサイクル特性を示すことから、合金系材料が全固体電池の高容量負極材料として有望であることを示した。

インターカレーション系材料である黒リンは、赤リンをボールミル処理することで得た。赤リンを活物質とした電池はほとんど充電ができないが、黒リンを活物質とした電池はナノカーボンと複合化することによって、充放電容量（約  $1700 \text{ mAh g}^{-1}$ ）および可逆性（約 90%）が大幅に増加することを見出した。電極の構造解析より、放電時に  $\text{Li}_3\text{P}$  が生成し、1 サイクル目の充電以降はアモルファス構造を維持しながら充放電反応が進行することを明らかにした。

析出・溶解反応を示す金属リチウムは容量および作動電位の観点から究極の負極材料である。一方で、析出時のデンドライト成長によって電池の短絡が生じることが課題である。バルク型全固体電池において、リチウムの析出過程で電位の乱れが観測されることがある。この際、セル抵抗が著しく減少しており、電池の短絡が示唆される。断面 SEM 観察の結果、固体電解質の粒界に沿ってリチウム金属が析出している様子を明らかにした。この短絡原因は、リチウム金属と固体電解質間の接触が不十分であり、リチウム堆積時に局所的に大電流が流れたため生じたと考察した。そこで、良好な電極-電解質界面を構築するために真空蒸着法を用いた。リチウムまたはインジウム金属の蒸着膜を界面に形成させることで、リチウムの溶解・析出反応の可逆性を向上させることに成功した。また、ホットプレスを用いて固体電解質層の粒界を消失させることによって、リチウム金属を用いた全固体電池が  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  以上の電流密度下においても充放電が可能であることを明らかにした。

第 4 章では、バルク型全固体電池における充放電中の電極-電解質界面の in-situ 測定に取り組み、その結果について述べた。

バルク型全固体電池におけるリチウム金属の集電体上への析出・溶解挙動を直接調べるために、in-situ SEM 観察を行った。高電流密度下ではセル電位の乱れが観測されると同時に、クラックが局所的に生じることを明らかにした。さらに、クラックの生

じた部分からのみ柱状のリチウム金属が析出することを観測した。一方で、 $0.05 \text{ mA cm}^{-2}$ 以下の電流密度下では、固体電解質-集電体界面の広い範囲にわたり、クラックが発生せず、可逆的にリチウムが析出・溶解していることを明らかにした。これらの結果から、電池の短絡は固体電解質層内のリチウムのデンドライト成長に伴うクラックの発生が原因であることが示唆される。バルク型全固体電池における充放電中の形態変化に関する *in-situ* 測定に初めて成功した。

第5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、革新型蓄電池である全固体 **Li/S** 二次電池の高容量化にむけた電極複合体の設計とその微細組織観察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) 高い理論容量を有する硫黄系材料を全固体電池の正極として作動させることに成功した。ナノサイズの硫黄系電極活物質が高分散した電極複合体の作製プロセスを確立し、これを電極層に用いることで全固体 **Li/S** 電池の容量、出力特性が飛躍的に向上することを見出した。また、硫黄系正極のナノスケールでの形態および反応メカニズムを検討した結果、充電反応生成物がアモルファスであり、その後の放電反応によってナノサイズの微結晶が高分散していることを見出した。さらに、この微結晶は **Li<sub>2</sub>S** または多硫化リチウムと同定した。
- (2) **Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>** 系固体電解質と様々な負極活物質を組み合わせた全固体電池の充放電特性および電極-電解質界面の形態が調べられた。充放電時に大きな体積変化を伴う合金系材料ではサイクル劣化が著しい。一方で、全固体系では電極-電解質間の良好な接触界面を維持するため、高容量かつ良好なサイクル特性が得られることを明らかにした。さらに、リチウムイオンや電子が高速に伝導できる固体-固体界面を設計および構築することによって、高エネルギー密度と高出力を兼ね

備えた全固体電池用負極の開発に成功した。

- (3) バルク型全固体電池における充放電中の構造および形態変化に関する **in-situ** 測定に初めて成功した。リチウム金属負極を用いた全固体電池は可逆的な充放電が困難であった。この問題点を **in-situ SEM** 観察により解明し、得られた知見を基に電極-電解質界面の接触面積の増加または固体電解質層内の粒界の制御を検討することによって、全固体 **Li/S** 二次電池の電気化学的特性が飛躍的に向上することを明らかにした。

以上の諸成果は、高容量全固体 **Li/S** 二次電池を達成するための電極複合体の設計、その微細構造や形態に関する重要な知見を与えるとともに、次世代型高性能リチウム二次電池分野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。