

称号及び氏名 博士（工学） 麻生 圭吾

学位授与の日付 平成 26 年 3 月 31 日

1. 論文名 「Phase- and morphology-controlled synthesis of M_mX_n ($M = \text{Sn, Ni}$; $X = \text{P, S}$) active materials by a hot soap technique and formation of solid-solid interfaces in all-solid-state batteries」

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘

副査 森 茂生

副査 松岡 雅也

論文要旨

低炭素社会の実現に向けて、環境負荷の小さいハイブリッド自動車や電気自動車の開発が進められている。しかし、次世代自動車への搭載が期待されるリチウムイオン電池の電解質には、液漏れや発火の可能性がある有機電解液が使用されており、その安全性が問題視されることも少なくない。一方、不燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、電解液を用いた電池で懸念される安全性の問題を抜本的に改善することが可能である。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高い室温導電率を示す。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ほとんど容量劣化しない優れた特性を示す。しかし、大型用途を見据えると、より一層の高容量化および高出力化が要求される。その実現のためには、固体電解質の開発だけでは不十分であり、全固体電池特有の課題を解決する必要がある。

全固体電池の課題の一つに、電極内における固体-固体界面の構築がある。微粒子の積層体で構成されるバルク型全固体電池の電極部分には、電極活物質（リチウムイオンの貯蔵と放出を担う）、固体電解質（電極内でリチウムイオン伝導を担う）および導電剤（電極内で電子伝導を担う）の3種類の粒子から構成される“電極複合体”を用いる。このため全固体電

池を高性能化するためには、高容量電極活物質微粒子の合成や電極複合体を構成する 3 種類の粒子の間に良好な固体界面を構築することが重要である。

スズおよびニッケルのリン化合物や硫化物は、リチウムイオン電池用の高容量電極活物質として注目されており、有機電解液を用いた電池や全固体電池において良好な作動特性を示すことが報告されている。一方金属リン化合物や硫化物ナノ粒子の合成法として、ホットソープ法がある。この手法は、高沸点の有機溶媒中で前駆体が熱分解することによって生成する核に、配位性の有機溶媒分子が配位し、結晶の凝集を抑制することで粒子径の揃ったナノ粒子が常圧下で合成できるという特長があり、反応条件の検討によって様々な粒子形状を有するナノ粒子が合成可能である。

本研究では、良好な固体界面を有する電極複合体を作製するために、①ホットソープ法を用いた電極活物質微粒子の形態制御、②ホットソープ法を用いた電極活物質と導電剤から成る複合体の作製、そして③硫化物固体電解質の液相合成という 3 つのテーマに取り組んだ。得られた研究結果を集約することで、全固体電池の高性能化に寄与する電極複合体の構成について考察した。最後に、電極複合体を全て液相プロセスで作製することで、全固体電池の高容量化および高出力化を図った。

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、ホットソープ法を用いた金属リン化合物および金属硫化物電極活物質微粒子の形態制御と全固体電池における充放電特性評価を行った。

スズのリン化合物または硫化物は、金属塩に酢酸スズ(II)、リンまたは硫黄源としてトリオクチルホスフィン (TOP) またはドデカンチオール (DT)、そして配位性の高沸点溶媒をフラスコ内に導入後、アルゴン雰囲気において 250~360°C で合成した。得られた粒子は、約 500 nm の涙形 SnP_{0.94} 粒子または長さ約 2.5 μm の針状 SnS 粒子であることがわかった。これら粒子の形成メカニズムについて調べるために合成温度よりも低温で反応させたところ、涙形または針状粒子を形成する前に、球状スズ粒子を経由することがわかった。また硫化スズについては、配位性溶媒の種類やその混合比を変えることで、板状 SnS 粒子の合成や針状 SnS 粒子のアスペクト比の制御も可能であった。

ニッケルのリン化合物または硫化物は、金属塩にビスアセチルアセトナトニッケル(II)、リンまたは硫黄源として TOP または DT、そして配位性の高沸点溶媒を用いて合成した。リン化ニッケルの場合、ニッケル前駆体をビスアセチルアセトナトニッケル(II)から酢酸ニッケル(II)四水和物に変えたところ、生成物が Ni₃P₄ (理論容量: 770 mAh g⁻¹) から NiP₂ (理論容量: 1330 mAh g⁻¹) に変わった。酢酸ニッケル(II)四水和物を用いた場合には、水分子が弱く配位したサイトが存在し、そこにリンの供給源である TOP が配位することで、ニッケルイオンへのリンの供給が促進され、単相の NiP₂ が生成したと考えられる。一方硫化ニッケルの場合、溶媒にオレイルアミン (配位性溶媒) またはオクタデセン (非配位性溶媒) をそれぞれ用いたところ、約 100 nm の棒状 Ni₉S₈ (理論容量: 550 mAh g⁻¹) 粒子または約 50 nm の粒状 NiS (理論容量: 590 mAh g⁻¹) 粒子が得られた。オレイルアミンを用いた場合に Ni₉S₈ が生成するのは、反応中間体として生成するニッケルドデカンチオレート(II)がオレイルアミンによって強く配位され、ニッケルイオンへの硫黄供給が阻害されたためと考えられる。ホットソープ法を用いて結晶相を制御することで、全固体電池において高容量を示す電極活物質が得られた。

得られた SnP_{0.94} 微粒子、SnS 微粒子、NiP₂ 微粒子および NiS 微粒子を電極活物質に用いた全固体電池を作製したところ、いずれの電池も 800~1000 mAh g⁻¹ の大きな初期放電容量を示した。サイクル特性を比較すると、NiS 微粒子を用いた全固体電池が最も高い容量維持率を示した。一方、針状 SnS 粒子を用いた電池は、板状 SnS 粒子を用いた電池よりも大きな容量を示した。これは、針状粒子のような 1 次元構造の電極活物質を用いたことにより、電極複体内で固体電解質粒子と接触している部分が増加したためと考えられる。

第3章では、電極活物質に NiS 微粒子を用いた電極複合体の形態設計を行い、全固体電池の特性向上を試みた。

電極活物質の1次元構造化によって全固体電池が高容量化することが、第2章の検討において示唆された。また、導電剤として球状ナノカーボンまたはカーボンファイバー (VGCF : 気相成長炭素繊維) を用いた全固体電池を比較すると、カーボンファイバーを用いた電池の方がより高容量を示すことが報告されている。これは、電極複体内に連続的な電子の伝導パスが形成されたためと考えられる。これらの結果から、電池特性に優れる NiS 電極活物質微粒子をカーボンファイバー上に配列し、その上から $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質薄膜を堆積させた電極複合体を作製することを考えた。この電極複合体の作製にあたり、まず NiS 電極活物質微粒子に良好な電子伝導パスを形成させるために、ホットソープ法を用いて NiS-VGCF 複合体を合成した。次に、この NiS-VGCF 複合体に良好なりチウムイオン伝導パスを形成させるために、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて硫化物固体電解質をコーティングした NiS-VGCF 複合体を作製した。約 5 nm の硫化物固体電解質がコーティングされた NiS-VGCF 複合体を用いた全固体電池は、全固体電池としては高い電流密度 3.8 mA cm^{-2} (1C レート) において、 300 mAh g^{-1} の容量を示した。また、コーティングを行っていない NiS-VGCF 複合体を用いた電池よりも高容量かつ良好なサイクル特性を示した。これは、電極活物質に対して“VGCF との複合化”と“硫化物固体電解質のコーティング”を行うことにより、電極複合体中に良好な電子およびりチウムイオン伝導パスが形成されたためと考えられる。

第4章では、液相法を用いた硫化物固体電解質および電極複合体の作製とその特性評価を行った。

気相法 (PLD 法) を用いた NiS-VGCF 複合体上への硫化物固体電解質のコーティングについては第3章で検討したが、より簡便な液相プロセスで電極内に固体電解質を導入するために、硫化物固体電解質の液相合成に取り組んだ。まず、メカノケミカル法によって作製した $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラス固体電解質を有機溶媒に溶解させて均質な溶液を作製し、その溶液から溶媒を除去することで固体電解質を再析出させることを試みた。溶媒として、アセトニトリル、ピリジン、テトラヒドロフラン、*N,N*-ジメチルホルムアミドまたは *N*-メチルホルムアミドを用いたところ、誘電率の最も高い *N*-メチルホルムアミド (NMF) が最も高い溶解度を示した。得られた溶液から NMF を 150°C 以上の温度で減圧留去することで淡黄色の粉末を析出させた。得られた粉末の主相は Li_3PS_4 結晶であることがわかり、そのイオン伝導度は室温で $2.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

次に、 Li_2S 粉末、 P_2S_5 粉末および NMF を用いた固体電解質の前駆体溶液を作製した。 Li_2S と P_2S_5 を乳鉢混合した粉末に NMF を直接混合したところ発熱を伴ったことから、 Li_2S と P_2S_5 をヘキサンに加え、氷浴中で攪拌しながら NMF を添加した。NMF 添加から6時間後、 Li_2S と P_2S_5 は NMF 相に溶解し、ヘキサン除去後の前駆体溶液のラマンスペクトルは、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラスを NMF に溶解させた溶液と同じスペクトルになった。得られた溶液を 180°C で減圧留去することで得られた粉末は、 Li_3PS_4 結晶であることがわかり、そのイオン伝導度は $2.3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった。メカノケミカル法による $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラスの作製プロセスを経ることなく、硫化物固体電解質の前駆体溶液を得ることができた。最後に、この前駆体溶液を用いて第3章で作製した NiS-VGCF 複合体上に硫化物固体電解質を堆積させ (SE-NiS-VGCF 複合体)、全固体電池の電極複合体として応用した。前駆体溶液から作製した SE-NiS-VGCF 複合体を用いた全固体電池は、電流密度 3.8 mA cm^{-2} (1C レート) において、PLD 法で作製した SE-NiS-VGCF 複合体を用いた電池よりも容量は小さいものの、二次電池として作動することがわかった。

第5章では、本論文で得られた結論の総括を行った。電極活物質微粒子の形態制御に基づいて良好な固体界面を有する電極複合体を作製することによって、全固体電池の充放電特性を向上させることに成功し、電極複合体を全て液相プロセスで作製することができた。

審査結果の要旨

本論文は、全固体リチウム二次電池における良好な固体-固体界面構築に向けた電極活物質、固体電解質および電極複合体の液相合成と評価に関する研究成果をまとめたもので、次のような結果を得ている。

- (1) ホットソープ法を用いた $\text{SnP}_{0.94}$ および SnS 粒子の合成においては、その形成過程で Sn 粒子を経由することを明らかにし、配位性溶媒の種類やその混合比を変えることで、形態の制御が可能であることを見出した。また、リン化ニッケルおよび硫化ニッケル粒子の合成においては、ニッケル前駆体がトリオクチルホスフィン（リンの供給源）またはドデカンチオール（硫黄の供給源）と錯体を形成する過程を利用して、全固体電池において高容量を示す結晶相 (NiP_2 または NiS) の合成に成功した。
- (2) 合成した $\text{SnP}_{0.94}$ 、 SnS 、 NiP_2 および NiS を電極活物質として用いた全固体電池を作製した。サイクル特性を比較すると、 NiS 微粒子を用いた全固体電池が最も高い容量維持率を示した。一方、針状 SnS 粒子を用いた電池は、板状 SnS 粒子を用いた電池よりも大きな容量を示した。この結果から、電極複合体を構成する粒子の間に良好な固体界面を構築するためには、1次元構造の粒子を電極複合体内に導入することが有効であることを見出した。
- (3) ホットソープ法を用いて、サイクル特性に優れる NiS 電極活物質微粒子とカーボンファイバーの複合体を作製した。また、得られた複合体上に気相法を用いて Li_2S - P_2S_5 系固体電解質薄膜を堆積させた電極複合体を作製し、 NiS に電子およびリチウムイオンの伝導パスを形成させた。この電極複合体を用いた全固体電池は、高い電流密度 3.8 mA cm^{-2} において、 300 mAh g^{-1} の高容量を示した。
- (4) Li_2S 、 P_2S_5 および NMF を用いた硫化物固体電解質の前駆体溶液作製に加え、この前駆体溶液を用いて電極複合体を全て液相プロセスで作製することに成功した。作製した電極複合体を用いた全固体電池は、電流密度 3.8 mA cm^{-2} において、気相法で作製した電極複合体を用いた電池よりも容量は小さいものの、二次電池として作動した。

これらの諸結果は、全固体リチウム二次電池の構築における固体界面構築に関して貴重なデータを提供し、高性能電源としてのリチウムイオン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。