

称号及び氏名 博士（工学） 松山 拓矢

学位授与の日付 平成 28 年 3 月 31 日

論文名 「Development of high capacity all-solid-state lithium batteries using sulfur-rich amorphous transition metal sulfides TiS_3 and MoS_3 」
(硫黄含量の多いアモルファス遷移金属硫化物 TiS_3 および MoS_3 を用いた高容量全固体リチウム電池の開発)

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

小型電子機器の電源として用いられているリチウムイオン電池が、ハイブリッド自動車や電気自動車などの移動体の電源にも応用されている。蓄電池がさらなる高エネルギー密度を達成しようとする、電池の安全性や信頼性への課題が今まで以上に浮き彫りになり、現在のリチウムイオン電池に用いられている可燃性の有機電解液とは異なる電解質を用いる電池が求められている。リチウムイオン電池の安全性を抜本的に改善する手法として、有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体電池が近年注目されている。無機固体電解質の中でも、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系などの硫化物系固体電解質は、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高いイオン伝導度を示すため、全固体電池用の固体電解質として有望であるが、全固体電池はまだ実用化には至っていない。全固体電池の実現に向けて、既存の電極材料の性能を凌駕する新規な電極材料の開発を行うことが重要である。

単体硫黄は重量当たり 1672 mAh g^{-1} の理論容量を持ち、安価、低環境負荷であることから、次世代電池の正極材料として期待されている。しかし、硫黄は絶縁体であるため、伝導性を確保するには炭素などの導電剤との複合化を行う必要がある。一方、 TiS_2 や MoS_2 などの遷移金属硫化物は電子伝導性が高く、リチウムイオン電池用の典型的な電極材料として知られている。さらに、 TiS_2 よりも硫黄含量の多い TiS_3 は、 TiS_2 と比較して高容量を示すことが知られている。しかしながら、これらの材料の理論容量は硫黄と比較して低いことが課題として挙げられる。また、アモ

ルファス材料は、三次元的に Li イオンが脱挿入することで、活物質の利用率が增大する可能性があるため、電池の高容量化が期待できる。また、アモルファスは大きな自由体積を有するために、充放電時に生じる体積変化を緩和できるというメリットもあるため、サイクル性の向上も期待される。そこで本研究では、硫黄と TiS_2 や MoS_2 を組み合わせることで、硫黄の含有量が多いアモルファス遷移金属硫化物を作製し、全固体電池に適用した。さらに、これらの電極材料の充放電前後における構造解析を行うことで、充放電反応機構を明らかにした。

本論文はその成果をまとめたものであり、5章からなる。

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、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いたアモルファス TiS_x 電極薄膜の作製を行った。得られた電極薄膜を硫化物系および酸化物系固体電解質を用いた全固体電池へ応用した。

電極-電解質間の理想的な固体界面を形成する目的で、PLD法を用いて様々な組成を有するアモルファス TiS_x 電極薄膜を固体電解質ペレット上に作製した。アモルファス TiS_x 電極薄膜の構造および電気化学的特性を評価し、 $x=4$ の組成の TiS_4 電極薄膜と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質を用いた電池が最も高容量(543 mAh g^{-1})を示すことを明らかにした。 TiS_2 結晶の理論容量 240 mAh g^{-1} と比較して高容量を示したのは、電極薄膜に存在するチタンだけでなく硫黄のレドックスも利用できたためと考えられる。

アモルファス TiS_4 電極薄膜と酸化物固体電解質を組み合わせた電池の作製を行った。酸化物固体電解質としては、ガーネット型結晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)に Li_3BO_3 を添加することで作製した $\text{LLZ-Li}_3\text{BO}_3$ 固体電解質を用いた。LLZ と $\text{LLZ-Li}_3\text{BO}_3$ 固体電解質を用いたいずれの電池においても、アモルファス TiS_4 電極薄膜の重量当たり 500 mAh g^{-1} 程度の可逆容量を示した。

第3章では、アモルファス TiS_3 電極粒子の作製と硫化物電解質を用いた全固体電池への応用を行った。さらに、アモルファス TiS_3 電極の充放電反応機構を明らかにした。

メカニカルミリング法を用いて、 TiS_2 結晶と硫黄から、アモルファス TiS_3 微粒子を作製した。X線回折(XRD)測定や高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)観察の結果から、作製した試料がアモルファス状態であることを確認した。作製したアモルファス TiS_3 を活物質として用いた電池は、 $0.9\sim 2.4 \text{ V vs. Li-In}$ の電位範囲において約 400 mAh g^{-1} の可逆容量を10サイクルの間保持することがわかった。 TiS_2 と硫黄の混合物を用いた電池の初期放電容量は、 TiS_2 と硫黄の重量当たり約 160 mAh g^{-1} であり、混合物中の TiS_2 のみが電極活物質として作用したと仮定すると、この容量は約 210 mAh g^{-1} であった。これは、 TiS_2 結晶の理論容量 240 mAh g^{-1} に近いことから、単に TiS_2 と硫黄を混合しただけでは、硫黄は電極活物質として機能しないと見える。以上、アモルファス TiS_3 の形成が高容量を得る上で重要となることを明らかにした。

次に、アモルファス電極の優位性を調べるために、固相法によって作製した TiS_3 結晶と、それをメカニカルミリング処理することによって作製したアモルファス TiS_3 の電池特性を比較した。 TiS_3 結晶もしくはアモルファス TiS_3 を用いた電池を構築し、上述に比べて、より低電位まで充放電させる $0.6\sim 2.4 \text{ V vs. Li-In}$ の電位範囲において評価した。その結果、どちらの電池においても TiS_3 結晶の理論容量とほぼ同じである約 560 mAh g^{-1} の初期放電容量を示した。 TiS_3 結晶を用いた電池では、初期不可逆容量が確認されるが、それ以降は安定したサイクル特性を示し、約 400 mAh g^{-1} の容量を10サイクルの間維持した。充放電を行った TiS_3 結晶に対して構造解析を行った結果、 TiS_3 結晶は、放電時に Li^+ イオンと反応して Li_3TiS_3 を形成するが、充電時には可逆的に TiS_3 には戻らず、10サイクル目の充電後の XRD パターンにおいて Li_3TiS_3 に帰属できる回折ピークが一部確認された。この不可逆反応が、初期の不可逆容量の要因と考えられる。また、10サイクル目の充電後の TiS_3 結晶に対して HR-TEM 観察を行った結果、 TiS_3 結晶中にアモルファス領域が存在していた。よって充放電時に TiS_3 結晶の一部がアモルファス化することによって、2サイクル目以降で安定したサイクル特性を示すことがわかった。

一方、アモルファス TiS_3 を用いた電池は、約 550 mAh g^{-1} の容量を維持していた。アモルファス TiS_3 の充放電反応機構を明らかにするために、硫黄とチタンの電子状態変化を X線光電子分光(XPS)と X線吸収微細構造(XANES)測定によって調べた。その結果、2 mol の Li^+ が挿入すると、

S_2^{2-} と Li^+ が反応し、3 mol の Li^+ が挿入した満充電後においては、挿入された Li^+ と S^{2-} が反応することがわかった。充電後には、充放電前に近い構造に戻り、 S^{2-} および S_2^{2-} の二種類の硫黄種が存在していた。この可逆反応が繰り返し起こることを確認し、アモルファス TiS_3 を用いた電池が TiS_3 結晶を用いた電池と比較して良好なサイクル特性を示すことを明らかにした。

さらに、アモルファス TiS_3 の高容量化を目指して、より硫黄の含有量を増加させた TiS_x ($x>3$)電極の作製を行った。しかしながら、単に硫黄の含有量を増すだけでは電子伝導性の低下が懸念されるため、本研究では添加する硫黄にあらかじめ電子伝導性を付与させることを試みた。4種類のカーボンと硫黄をそれぞれ複合化させたのちに、アモルファス TiS_3 とメカニカルミリング法によって反応させ、アモルファス $TiS_3/S/C$ 複合体を作製した。作製した試料のみを全固体電池の電極として応用した結果、カーボンとしてケッチェンブラックを用いた際に、アモルファス TiS_3/S の重量当たりの容量が約 650 mAh g^{-1} と最も大きくなった。また、電極中に固体電解質を加えることによって、可逆容量を約 850 mAh g^{-1} まで増加できることがわかった。

第4章では、アモルファス MoS_3 電極粒子の作製と硫化物電解質を用いた全固体電池への応用を図った。また、アモルファス MoS_3 電極の充放電反応機構を明らかにした。

メカニカルミリング法を用いて、 Mo 金属と硫黄から、アモルファス MoS_3 を作製した。アモルファス MoS_3 のHR-TEM像から、2~3 nmサイズの MoS_2 類似の層状構造が存在していた。 S_{2p} XPS測定から、アモルファス MoS_3 中には、2種類の硫黄種が存在し、一つは、 MoS_2 中の S^{2-} に非常に近い電子状態の硫黄種 S^{2-} であることがわかった。もう一つは、鎖状の多硫化物イオン中に存在する負電荷を帯びた架橋硫黄 $S^{\delta-}$ であった。アモルファス MoS_3 を用いた電池は、 MoS_2 よりも高容量の約 760 mAh g^{-1} の初期放電容量と約 720 mAh g^{-1} の初期充電容量を示した。

アモルファス MoS_3 の充放電反応機構を明らかにするために、充放電を行った電極活物質に対してHR-TEM観察を行った。その結果、充放電前に確認された MoS_2 類似の層状構造は、初期放電後には確認されなかった。初期充電後には、充放電前と同様の MoS_2 類似の層状構造の割合が減少しており、繰り返し充放電を行った10サイクル目の充電後においては、さらにその割合が減少していることがわかった。また、硫黄とモリブデンの電子状態変化をXPSとXANES測定によって調べた結果、放電時に Li^+ が挿入すると、 $S^{\delta-}$ と Li^+ がまず反応し、 Li_2S に近い生成物が形成されるが、 Li_2S の Li サイトに Mo がわずかに固溶した $Li_{2-x}Mo_xS$ の生成も推定された。さらに Li^+ が挿入すると、 MoS_2 類似の層状構造中の S^{2-} と Li^+ が反応し、満充電後には $LiMoS_2$ が形成されて、 Mo の価数変化も生じていることがわかった。充電時には、アモルファス MoS_3 と反応した Li^+ が完全に脱離せず、 Li^+ と相互作用した2種類の硫黄種が残存した。アモルファス MoS_3 中の硫黄の電子状態が初期状態に戻らないことが、初期不可逆容量の要因であると結論した。以降のサイクルでは、可逆な反応が進行し、安定したサイクル特性を示した。アモルファス TiS_3 および MoS_3 の電子構造から推定される充放電反応と、解析で得られた結果が一致することを確認した。

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、全固体リチウム電池の高容量化に向けた新規な電極活物質の開発と評価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) パルスレーザー堆積(PLD)法を用いたアモルファス TiS_x 電極薄膜の作製を行った。アモルファス TiS_x 電極薄膜の構造および電気化学的特性を評価した結果、 $x=4$ の組成の TiS_4 電極薄膜と $Li_2S-P_2S_5$ 系硫化物固体電解質を用いた電池が最も高容量(543 mAh g^{-1})を示した。高容量を示した要因は、電極薄膜に存在するチタンだけでなく硫黄のレドックスも利用できたことを

見出した。また、アモルファス TiS_4 電極薄膜と酸化物固体電解質を組み合わせた電池においても、電極薄膜の重量当たり 500 mAh g^{-1} 程度の可逆容量を示すことに成功した。

- (2) TiS_3 結晶とアモルファス TiS_3 の電池特性を比較することで、アモルファス電極の優位性を明らかにした。 TiS_3 結晶もしくはアモルファス TiS_3 を用いた電池を評価した結果、どちらの電池においても約 560 mAh g^{-1} の初期放電容量を示した。 TiS_3 結晶を用いた電池では、初期不可逆容量が確認されたが、それ以降は安定したサイクル特性を示した。一方、アモルファス TiS_3 を用いた電池は、約 550 mAh g^{-1} の容量を維持した。
- (3) アモルファス TiS_3 の充放電反応機構を提案した。アモルファス TiS_3 中に存在する硫黄の電子状態が可逆に変化することを明らかにした。この可逆反応が繰り返し起こることで、アモルファス TiS_3 を用いた電池が TiS_3 結晶を用いた電池と比較して良好なサイクル特性を示すことを明らかにした。
- (4) メカニカルミリング法を用いて、Mo 金属と硫黄から、アモルファス MoS_3 を作製した。作製したアモルファス MoS_3 を用いた電池は、 MoS_2 よりも高容量を示した。構造解析を行うことで、アモルファス MoS_3 の充放電反応機構を提案した。アモルファス MoS_3 中の硫黄の電子状態が初期状態に戻らないことが、初期不可逆容量の要因であることを見出した。以降のサイクルでは、可逆な反応が進行し、安定したサイクル特性を示した。

これらの諸結果は、高容量全固体リチウム電池の構築における新規な電極活物質の開発に関して貴重なデータを提供し、全固体リチウム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。