

称号及び氏名 博士（工学） 伊東 裕介

学位授与の日付 2017年3月31日

論文名 「Electrode Design for All-Solid-State Lithium Batteries by Sulfide Electrolyte Coating on Active Materials via Vapor Phase Process (気相法を用いた活物質への硫化物電解質コーティングによる全固体リチウム電池の電極設計)」

論文審査委員 主査 辰巳砂 雅弘

副査 井上 博史

副査 長岡 勉

論文要旨

リチウムイオン二次電池は、民生用のモバイル機器やポータブル機器の蓄電池として広く普及している。近年では、電気自動車を始め、風力発電・太陽光発電の電力貯蔵や家庭用分散電源にも使用されており、電池の大型化に際して安全性・信頼性の向上は重要課題の一つとなっている。そこで抜本的な改善策として、可燃性の有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換える、電池の全固体化が挙げられる。

高性能な全固体電池の実現には、優れた無機固体電解質の開発が必要である。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 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。また、硫化物電解質は室温での加圧成型のみで、緻密な成型体が得られるという特長を持ち、電極活物質と広い接触面積を有する固体界面を形成しやすいことも利点として挙げられる。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。一方で、電池の大型用途を見据えると、より一層の高エネルギー密度化や高出力化が求められる。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、活物質と固体電解質の粒子を混合した電極複合体が用いられているため、電極-電解質間の固体界面は粒同士の点接触となる。このため、電極中において連続的なイオン及び電子のパス形成が不十分となり、活物質の利用率が制限され、電池性能の低下を招いてしまう。よって、電極複合体の適切な構造設計は、電池の高性能化に向けて必要不可欠である。

そこで、電解質薄膜を電極活物質粒子上に直接コーティングすることによる、広い接触面積を有する固体-固体界面の形成に着目した。原子層を積み上げるように成膜できる気相法による界面形成は、活物質粒子上において高い被覆率を達成できるのと同時に、コーティング電解質量に

関しても厳密に制御できると期待され、充放電に伴う電極内での構造変化を評価する際には有効であると考えた。本研究では、硫化物系固体電解質の気相法による薄膜化プロセスを検討し、理想的な電極-電解質界面の構築に応用した。続いて、電極構造の最適化指針を導出することを目的として、電池特性評価、微細構造観察および理論計算を組み合わせ、バルク型全固体電池における電気化学特性と電極構造の相関について調べた。本論文はその成果をまとめたものであり、5つの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、気相法の一つであるパルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて、電極活物質上にコーティングする電解質としての応用を見込んで、高イオン伝導性を有する硫化物系電解質薄膜の作製について述べた。これまでに $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系では、PLD 法を用いて、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高イオン伝導度を有する電解質薄膜が得られている。一般に、アモルファス材料は、キャリアであるリチウムイオンの数が多い程、高イオン伝導度の発現が期待される。そこで、室温でアモルファス化が可能である PLD 法を用いて、 Li_2S を高濃度に含む二成分系 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 電解質薄膜の作製を行った。Si 基板上に成膜したアモルファス薄膜は緻密で、いずれも表面はピンホールやドロップレットがなく平滑であった。組成分析の結果、いずれの薄膜も高濃度のリチウムイオンを有していることが分かった。 $78\text{Li}_2\text{S}\cdot 22\text{GeS}_2$ (mol%)組成のターゲットを用いて作製した薄膜は、 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率を示した。第三成分の添加も、導電率向上には効果的である。そこで、PLD 法を用いて P_2S_5 を添加し多成分化した、擬二成分系 $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 電解質薄膜の作製を行った。また、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 系結晶は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の室温導電率を示すことから、電解質薄膜においても同様の高イオン伝導相析出を期待し、得られた薄膜の熱処理を行った。成膜直後の室温導電率が $1.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であったのに対して、 200°C で熱処理を施した薄膜は $1.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と一桁高いイオン伝導度を示した。熱処理を行うことで、高リチウムイオン伝導相である $\text{L}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶が析出していることが明らかとなった。以上の検討から、PLD 法を用いて $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率を持つ、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 系電解質薄膜の作製に成功した。

第3章では、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 系電解質薄膜を適用したバルク型全固体電池の、充放電特性や界面抵抗および電極層微細構造について調べた結果をまとめた。活物質粒子上の高イオン伝導性電解質コーティングが、電池性能や充放電時の活物質の構造変化に及ぼす影響について述べた。正極活物質としては、界面抵抗の低減が可能なニオブ酸リチウムで表面処理を施した LiCoO_2 粒子を使用した。 $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 系電解質薄膜 (SE) をコーティングした LiCoO_2 粒子上には、膜厚約 200 nm の SE 層が形成されていた。正極層における活物質と固体電解質は、重量比で約 97 : 3 であった。熱処理により SE 層のイオン伝導度増大を期待し、SE コーティング後の粒子に対して、 200°C で熱処理を施した。正極複合体はいずれも、SE コーティング後の粒子を室温成型することで作製した。SE コーティング後に熱処理を施した粒子を室温成型した場合、熱処理を施していないものに比べ、正極層内に存在する空隙の割合が約半分に減少することが分かった。このように、SE コーティングした活物質を用いた場合、従来の粉末混合法 (活物質と固体電解質粒子を約 70 : 30 wt.% で混合させた電極複合体) に比べて、3 wt.% 程度のかかなり少ない SE 量で、相対密度 90 % 以上の緻密な電極複合体が作製可能であることを明らかにした。SE コーティングした LiCoO_2 のみを正極剤として用いて構築した電池は、SE 未コーティングの LiCoO_2 を用いて作製した電池より

も、大きな充放電容量を示した。SE コーティングにより、電極活物質-電解質間に良好なリチウムイオン伝導パスが形成されていることが分かった。SE コーティング後に熱処理を施した LiCoO_2 を用いたセルは、放電電位が高く、充放電容量および充放電効率が增大し、10 サイクルの間、 80 mAh g^{-1} の可逆容量を保持した。正極-電解質間の界面抵抗に帰属される抵抗成分は、熱処理を施すことで大きく低減することが分かった。また、SE 層のイオン伝導度が高いことだけではなく、電極内の空隙割合が少ないことによるイオン輸送に伴う抵抗の低減が、出力特性の向上に大きく作用していることも明らかにした。さらに、正極複合体中の電池反応の分布を、ラマンマッピング測定により評価した。SE コーティング後に熱処理を施した LiCoO_2 を用いた電極複合体に対して、初期充電後にマッピング測定を行ったところ、反応分布の存在は確認されず、電池反応は均一に進行することが分かった。サイクル試験後の正極層に対して、微細構造観察を行った。SE コーティング後に熱処理を施した LiCoO_2 を用いた電極中においては、サイクル後も LiCoO_2 粒子と SE 層は、良好な界面形態を保持していることが確認された。以上の結果から、電極複合体中における SE のイオン伝導に由来する抵抗の低減や、空隙低減による電極緻密化が、バルク型全固体電池の電気化学的特性向上に有効であることを示した。

第 4 章では、SE コーティング手法を用いて電極-電解質間に理想界面を形成した電極複合体を対象に、電池のハイレート放電特性に関して、実験的に得られた結果と理論計算の比較を行った。第 3 章で明らかにしたように、SE コーティング手法を用いた場合においても、依然として電極内には空隙が存在する。そこで、電極充填密度をより大きくするために、異なるサイズを有する LiCoO_2 粒子の混合体に、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーのイオン伝導性を持つ電解質をコーティングし、電極複合体の構築を行った。SE コーティングの際、異なるサイズを有する活物質粒子の混合により、 LiCoO_2 粒子 ($10 \mu\text{m}$) の間を、SE 層やサイズの小さい LiCoO_2 粒子 ($1.7 \mu\text{m}$) が埋めることで、正極層の空隙率は減少した。また、 $10 \mu\text{m}$ のみの粒子を用いた場合、数百 nm ~ 数 μm サイズの空隙が電極内に存在しているのに対して、大小異なるサイズの粒子を混合した場合は、主に数百 nm サイズの空隙が存在していた。後者の複合体を用いたセル (正極層の厚み: $70 \mu\text{m}$ 程度) は、 0.13 mA cm^{-2} の室温作動下で、20 サイクルの間、約 80 mAh g^{-1} の可逆容量を保持した。さらに、正極-電解質間の界面抵抗は低減され、ハイレート作動時における放電電位の上昇や容量の増大も確認された。ここで、異なるサイズを有する LiCoO_2 粒子の混合体に、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高イオン伝導性の電解質コーティングを施し、電極複合体を作製した。上記で示したセルに比べて正極層の厚みを 2 倍程度大きくした場合においても、 0.64 mA cm^{-2} の室温作動下で、約 100 mAh g^{-1} の放電容量を示した。次に、理論計算のアプローチから、電極複合体における電極構造と電池性能の相関について議論した。まず、活物質、固体電解質、空隙比率、活物質粒径など、実験結果に基づいた三次元の電極構造モデルを、フェーズフィールド法を用いて作製した。続いて、材料物性パラメーターを実験推定値の範囲内で設定して、定電流放電計算を行った。電極複合体中の電子伝導度を増大させた場合、放電初期の過電圧は低減されるが、容量自体の増大にはつながらないことが分かった。また、空隙の割合が大きい電極複合体においては、イオン伝導パスは狭く屈曲したものとなるため、有効イオン伝導度は低くなる。このため、放電過程において、電極複合体中の SE 層では電位分布が形成され、大きな過電圧を受けると考えられる。放電過程における電位と容量は、電極複合体中の電子伝導度よりもイオン伝導度の影響を大きく受けることが明

らかとなった。これは、電極厚み方向の LiCoO_2 の利用率が、電極複合体中のイオン伝導抵抗により決定されるという実験結果とも一致した。以上の検討から、バルク型全固体電池の電極設計として、電極内に相互に連結した電解質ネットワークの形成が有効であるという結論が得られた。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、気相法を用いた活物質への硫化物電解質コーティング手法を用いた、全固体電池の電極設計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)法を用いて、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 系電解質薄膜の作製を行った。
 $78\text{Li}_2\text{S}\cdot 22\text{GeS}_2$ (mol%)組成のターゲットを用いて作製した薄膜は、 $1.8\times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率を示した。PLD法を用いて、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 電解質薄膜の作製を行った。成膜直後の室温導電率が $1.1\times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であったのに対し、 200°C で熱処理を施した薄膜は $1.8\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と一桁高いイオン伝導度を示した。熱処理を行うことで、高リチウムイオン伝導相が析出していることが分かった。
- (2) LiCoO_2 粒子上への $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 系電解質(SE: 3 wt.%程度)コーティングが、電池性能や充放電時の活物質の構造変化に及ぼす影響について調べた。SEコーティング後に熱処理を施した LiCoO_2 を用いたセルは、放電電位が高く、 80 mAh g^{-1} の可逆容量を保持した。SEコーティング後に熱処理を施した LiCoO_2 を用いた電極中においては、サイクル後も LiCoO_2 粒子とSE層は、良好な界面形態を保持していることが確認された。電極複合体中におけるSEのイオン伝導抵抗の低減や、電極層の緻密化が、電池の特性向上に有効であることを示した。
- (3) 電池のハイレート放電特性に関して、実験結果と理論計算の比較を行った。電極充填密度をより大きくするために、異なるサイズを有する LiCoO_2 粒子の混合体に、高イオン伝導性電解質のコーティングを施し、電極複合体を構築した。正極層の厚みが $150 \mu\text{m}$ 程度であっても、 0.64 mA cm^{-2} の室温作動下で、約 100 mAh g^{-1} の放電容量を示した。実験結果に基づいた三次元電極構造モデルを、フェーズフィールド法を用いて作製し、定電流放電計算を行った。電極複中の電子伝導度を増大させた場合、放電初期の過電圧は低減されるが、容量の増大にはつながらないことが分かった。放電における電位と容量は、電極中の電子伝導度よりもイオン伝導度の影響の方が大きいことが明らかとなった。電極設計として、電極内に相互に連結した電解質ネットワークの形成が有効であるという結論が得られた。

これらの諸結果は、全固体リチウム電池の電極構造の設計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。