

称号及び氏名 博士（工学） 計 賢

学位授与の日付 平成 29 年 3 月 31 日

論 文 名 「Development of lithium sulfides-based positive electrode  
for all-solid-state lithium-sulfur batteries」  
(全固体リチウム-硫黄電池への応用に向けた  
硫化リチウムベース正極材料の開発)

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

ハイブリッド自動車や電気自動車などの電源や、再生可能エネルギーの電力貯蔵のため、二次電池のさらなる高エネルギー密度化が求められており、既存の電極材料のエネルギー密度を凌駕する新規な電極材料の開発が必要とされている。

単体硫黄は重量当たり  $1672 \text{ mAh g}^{-1}$  の理論容量を示し、従来の電極材料の約 10 倍大きい容量を有する。また安価、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。しかし充放電反応中に形成する多硫化リチウムが電解液に溶出することで、サイクル特性および充放電効率の低下を引き起こす。多硫化リチウムの溶出を抑制するために様々な方法が検討されており、その溶出を完全に防ぐ方法として固体電解質の利用が検討されている。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  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有することから、これまで硫化物系固体電解質を用いた全固体 Li/S 電池が構築されており、比較的高

い可逆容量とサイクル特性を有することが報告されている。硫黄電極を評価するために対極および参照極として高い可逆性を有する Li-In 合金が用いられているが、全固体 Li/S 電池の構築に向けて、負極に Li 金属を使用する必要がある。しかしながら Li 金属のデンドライト成長に伴う短絡の懸念があるため、現在、その利用に向けた研究が活発に進められている。一方で Sn、P、Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> などの高容量負極を用いた全固体電池は Li 金属と比較して高い可逆容量を示すことが報告されている。しかしそれらの高容量負極は Li を含んでいないため、硫黄正極と組み合わせることで全固体電池を構築することができない。一方、Li を含有する硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)は高い理論容量(1166 mAh g<sup>-1</sup>)を有しており、それらの高容量負極と組み合わせた全固体電池の構築が可能であるため、高エネルギー密度を有する全固体電池の開発に向けて、有望な正極活物質材料である。

Li<sub>2</sub>S 活物質は絶縁体であるため、Li<sub>2</sub>S への電子伝導パスとして炭素導電剤、イオン伝導パスとして硫化物固体電解質を添加した電極複合体として電池に応用する必要がある。この複合体を用いた全固体電池は約 600~800 mAh g<sup>-1</sup> の比較的高い可逆容量とサイクル特性を有することが報告されている。より一層の高いエネルギー密度を有する全固体電池の構築に向けて、Li<sub>2</sub>S 正極複合体中の Li<sub>2</sub>S 活物質含有量の増大と高い利用率が求められている。そこで本研究では、Li<sub>2</sub>S ベース複合体における高容量の発現を目的として、複合体中の固体電解質の活物質化や導電剤の選択、Li<sub>2</sub>S の高利用率化に取り組んだ。

本論文はその成果をまとめたものであり、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、正極複合体全体としての容量の増大を目的として、正極へ添加している固体電解質の活物質化を検討した。正極中の Li<sub>2</sub>S 活物質含有量の増大は、Li<sub>2</sub>S への電子およびイオン伝導パスが減少するため、結果的に容量が低下すると考えられる。そこで固体電解質を活物質として機能させるために、固体電解質と導電剤のアセチレンブラック (AB) をボールミリングによって複合化させた。その複合体を作用極に用いた全固体電池は充電方向から作動し、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 重量あたりで 150 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量を示すことがわかった。定電流間欠充放電により、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> からの充電(Li<sup>+</sup>イオン脱離)時の開回路電圧は 2.6 V vs. Li<sup>+</sup>/Li で、Li<sub>2</sub>S の作動電位 (2.4 V vs. Li<sup>+</sup>/Li) よりも少し高い値を示した。次に Li<sub>2</sub>S、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、AB から構成される複合体を作製し、それを作用極に用いた全固体電池を構築した。その全固体電池の充放電曲線より、充電時 Li<sub>2</sub>S および Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 由来のプラトーが観察されたことから、複合体中の Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> が Li<sub>2</sub>S へのイオン伝導パスだけでなく、活物質としても機能することを明らかにした。

Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> のより一層の活物質としての特性向上に向けて、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> の電極反応機構を XRD、Raman、

XPS、XANES などの構造解析手法を用いて評価した。充放電前後の XRD および Raman より、アモルファス状態で PS<sub>4</sub> ユニットが維持されていることがわかった。また XPS 測定より、充電時、新たに S-S 結合に由来するピークが観察されたことから、S が電気化学的に酸化していることが示唆された。Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> の状態密度において、価電子帯の上部は主に S3p 軌道から構成されており、S がレドックス反応に寄与することを支持している。また S K-edge スペクトルから充電時、架橋硫黄由来の新たなピークが高エネルギー側に観測された。したがって Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> は充放電時において、P-S-S-P 結合の生成と解離が生じることによって電極として機能することを明らかにした。

第 3 章では、正極複合体中の活物質含有量増大に適した炭素導電剤を見出すために、異なる形態や比表面積を有する導電剤として、球状のアセチレンブラック、ファイバー形状の気相成長カーボンファイバー、中空粒子であるケッチェンブラック、多孔質構造をもつ活性炭を検討した。複合体中の炭素導電剤の分散性が、複合体中の電子およびイオン伝導パス、活物質と炭素導電剤の接触面積に影響すると考えられる。ここでは、よりシンプルな正極構造のモデルとして、活物質を除いた固体電解質と炭素導電剤から構成される複合体を作製し、それぞれの炭素導電剤を用いた際の電子およびイオン伝導パスと、固体電解質と炭素導電剤の接触面積を評価した。また 2 章より Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスと炭素導電剤を複合化させることで Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> が活物質として機能したことから、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> と様々な炭素導電剤からなる複合体について調べた。複合体の電子伝導性は、複合体ペレットに対して交流インピーダンスと直流分極法から求めた。複合体中のイオン伝導度は、複合体を両極に、固体電解質層に Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスを用いた全固体対称セルを作製後、インピーダンス測定を行い、伝送線モデルを適用することによって求めた。また固体電解質と導電剤の接触面積は、固体電解質と導電剤の界面における Li<sup>+</sup>イオンの分極に由来するキャパシタンスから評価した。作製した複合体の SEM 観察より、使用した炭素導電剤に由来する形態は観察されず、ボールミリングによって、導電剤が微細化されていることが示唆された。また得られた複合体の電子伝導度やイオン伝導度、固体電解質との接触面積と炭素導電剤由来の形状との関連性がないことから、導電剤本来の形態や比表面積を基に複合体の特性を議論することは困難であることがわかった。またそれらの複合体を用いた全固体電池の定電流充放電測定から、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 重量あたりの容量はほぼ同等の値を示した。レート特性を比較したところ比較的高電流密度の 3.8 mA cm<sup>-2</sup> において、容量維持率に違いが生じた。そこで、複合体の電子伝導度、イオン伝導度、接触面積が、高電流密度における容量維持率に与える影響を調べた。複合体の電子伝導度とレート特性に関連性は見られず、接触面積と複合体中のイオン伝導度がレート特性に影響することが示唆された。高エネルギー密度化に向けて、最もレート特性が高

く、高い電子伝導度と大きな接触面積を示した導電剤として活性炭を含む複合体中の活性炭の含有量を減少させることを検討した。複合体中の活性炭の含有量を 30 から 20 wt% に減少させたにも関わらず、レート特性の低下は観察されず、高電流密度の領域においても高いエネルギー密度を維持することがわかった。これらの結果から、 $\text{Li}_2\text{S}$  ベースの複合体中の活物質増大に適した炭素導電剤として、活性炭が電子伝導性、接触面積、イオン伝導度の観点から最も有望であることを明らかにした。

第 4 章では、 $\text{Li}_2\text{S}$  の利用率(理論容量に対する可逆な容量の割合)の向上を目的として、 $\text{Li}_2\text{S}$  自身のイオン伝導性の増大を検討した。 $\text{Li}_2\text{S}$  とハロゲン化リチウム( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ )の粉末を混合し、ボールミリングすることによって試料を得た。その試料の XRD パターンからハロゲン化リチウムに由来するピークが消失し、ハロゲン化物アニオンのイオン半径に応じて、 $\text{Li}_2\text{S}$  の格子定数が変化したことから、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-LiX}$ ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ , and  $\text{I}$ )固溶体の生成が示唆された。また得られた固溶体のイオン伝導度は、ハロゲン化リチウムの種類に関わらず増大し、 $\text{Li}_2\text{S}$  よりも 2 桁高い  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  オーダーの値を示した。これは 1 価のハロゲン化物イオンが 2 価の硫化物イオンと置換することで電荷補償により、 $\text{Li}^+$ イオンの欠陥が生成したためと考えられる。

同等のイオン伝導度を有する  $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{LiCl}$ ,  $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{LiBr}$ ,  $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{LiI}$  (mol%)固溶体を活物質として機能させるために、それらの固溶体と導電剤として気相成長カーボンファイバー(VGCF)をボールミルにより混合し、その後硫化物固体電解質と混合した。得られた複合体を全固体電池の正極に用いて  $\text{Li}_2\text{S}$  の利用率、レート特性、サイクル特性を評価した。 $\text{Li}_2\text{S}$  単体,  $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{LiCl}$ ,  $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{LiBr}$ ,  $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{LiI}$  を用いた全固体電池は、それぞれ 500, 600, 600, 900  $\text{mAh g}^{-1}$  の容量を示した。 $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{LiCl}$ ,  $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{LiBr}$  を活物質として用いた全固体電池は、 $\text{Li}_2\text{S}$  を用いた電池と同等の容量を示し、固溶体のイオン伝導度は  $\text{Li}_2\text{S}$  の利用率に影響しなかった。また一方で  $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{LiI}$  を用いた全固体電池は最も高い容量を示した。これは、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{LiI}$  から  $\text{Li}^+$ イオンが引き抜かれた後の構造が、他の固溶体よりもイオン伝導性に優れているためと考えられる。またサイクルを重ねる毎に容量が増大し、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{LiI}$  を用いた全固体電池の  $\text{Li}_2\text{S}$  の利用率は、約 100 % を示した。比較的高電流密度の  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  においても  $980 \text{ mAh g}^{-1}$  の高い容量を示し、2000 サイクルの間、容量劣化は観察されなかった。本研究で得られた  $\text{Li}_2\text{S}$  の利用率および  $\text{Li}_2\text{S}$  を活物質として用いた全固体電池のサイクル特性は、これまで報告された電池の中で最も高い値を示した。

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、高エネルギー密度を有する全固体電池の構築に向けた硫化リチウムベース正極材料の開発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) 硫化物固体電解質  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を活物質として機能させるために、ボールミルによってアセチレンブラック(AB)と複合化された。その複合体を作用極に用いた全固体電池は充電方向から作動し、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  重量あたりで  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示した。 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、AB からなる複合体を用いた全固体電池において、複合体中の  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  が  $\text{Li}_2\text{S}$  へのイオン伝導パスに加えて、活物質としても作動することを明らかにした。様々な構造解析によって、充放電時、 $\text{PS}_4^{3-}$  ユニット間の S-S-結合の生成と解離によって機能することを提案した。
- (2) 異なる形態や比表面積を有する様々な炭素が複合体の導電剤として検討された。複合体中の導電剤と活物質の接触面積、イオン伝導度が全固体電池のレート特性に影響することが示唆された。検討した導電剤の中で最もレート特性が高い活性炭に着目し、複合体中の活性炭の含有量を減少させ、全固体電池の作動特性が評価された。レート特性の低下は観察されず、高電流密度の領域においても高いエネルギー密度を維持することから、複合体中の活物質含有量増大に適した炭素導電剤として、活性炭が有望であること示した。
- (3) ボールミルによって、 $\text{Li}_2\text{S}$  とハロゲン化リチウム( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ )から構成される固溶体を作製した。作製した固溶体のイオン伝導度は、ハロゲン化リチウムの種類に関わらず増大し、 $\text{Li}_2\text{S}$  よりも 2桁高い  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  オーダーの値を示した。活物質として適用した固溶体の中で  $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{LiI}$  を用いた全固体電池は、 $1100 \text{ mAh g}^{-1}$  の可逆容量を示し、約 100% の利用率を示した。さらに高電流密度の  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  においても  $980 \text{ mAh g}^{-1}$  の高い容量を示し、2000 サイクル後においても初期の容量を維持した。

これらの諸結果は、高エネルギー密度を有する全固体電池の構築に向けた硫化リチウムベース正極材料の開発に関して貴重なデータを提供し、高性能電源としての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。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。