

称号及び氏名 博士（工学） 北浦 弘和

学位授与の日付 平成 22 年 3 月 31 日

論文名 「Control and evaluation of electrode-electrolyte interface
for fabrication of high-power all-solid-state lithium batteries」
(高出力型全固体リチウム二次電池の構築にむけた電極-電解
質界面の制御と評価)

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘
副査 井上 博史
副査 中平 敦

論文要旨

環境問題、エネルギー問題が深刻化してきている昨今、電気自動車などの新しい駆動電源として、高性能二次電池や燃料電池の開発が精力的に行われている。中でも、リチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度など優れた特性を有しており、更なる発展が期待されている。しかしながら、従来のリチウムイオン二次電池は可燃性の有機電解液を用いているため安全性の問題が指摘されており、大型電源用途では安全機構の搭載や安定作動条件下での使用が不可欠となるため、その性能を十分に発揮することが困難である。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安全性の問題を本質的に解決できる究極の電池として提案されてきた。

自動車用途などの高性能全固体電池の構築にはまず高リチウムイオン伝導性固体電解質が必要不可欠である。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスは $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高い導電率を示し、この固体電解質と代表的な正極材料である LiCoO_2 を組み合わせた全固体電池は低い電流密度下では100サイクル以上安定に作動する。しかしながら、 1 mA cm^{-2} 以上の電流密度下では、性能が大きく低下してしまう。この理由として電極-電解質界面の問題が挙げられる。固体電解質を用いた場合、電極-電解質界面は固体-固体界面であるため、電解液を用いた場合の固体-液体界面に比べ接触面積が減少し、活物質の利用率低下が予測される。また、電解質との反応による活物質の構造変化や抵抗の大きな反応相の生成が懸念され、これらは電池の出力低下を引き起こす要因となる。そこで、全固体電池の性能向上のためには、全固体電池に適した電極材料を用いて電極-電解質界面を制御する必要がある。

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電極材料の電気化学的特性と電極-電解質界面の評価を行い、全固体電池に適した材料についての要件を考察した。また、得られた知見をもとに電極-電解質界面の構築手法について検討し、全固体電池の高出力化を行った。

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、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成のガラスをベースとする固体電解質と様々な電極活物質を組み合わせた全固体電池を構築し、電気化学的特性と電極-電解質界面の評価を行った。

4 V 級正極材料である LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた全固体電池が作動することを明らかにした。また、いずれの全固体電池も 0.064 mA cm^{-2} の電流密度下において 100 サイクル以上の間優れたサイクル特性を示し、特に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は LiCoO_2 を超える 130 mAh g^{-1} の可逆容量を示すことを見出した。さらに、初期充電後に正極-電解質界面抵抗が新たに出現することを明らかにした。TEM-EDX 界面分析の結果、電極-電解質界面で電極から遷移金属が電解質側へ拡散していることを明らかにし、界面に何らかの反応生成物が存在していることを見出した。この反応相が界面抵抗に影響していることが示唆される。また、この界面抵抗が電位依存性を有していることから、電荷移動による抵抗も含んでいることを見出した。さらに、 LiCoO_2 を用いた全固体電池と出力特性を比較したところ、 $\text{LiCoO}_2 > \text{LiMn}_2\text{O}_4 > \text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 > \text{LiNiO}_2$ の順に出力特性が低下し、リチウム拡散係数と電子伝導度の高い LiCoO_2 が最も優れた特性を示すことを明らかにした。

3.5 V 級正極材料である LiFePO_4 を用いた全固体電池は作動が困難であった。これは LiFePO_4 の電子伝導度とリチウム拡散係数が著しく小さいためであると考察した。5 V 級正極材料である $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ は、 0.064 mA cm^{-2} の電流密度下で 45 mAh g^{-1} の容量を示した。しかしながら、容量のサイクル劣化が著しく、4 V 級正極材料に比べ大きな界面抵抗を示した。

リチウムインサージョン系負極材料である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は 0.064 mA cm^{-2} の電流密度下で、1.55 V の電位プラトーを示し 100 mAh g^{-1} の可逆容量を示した。しかしながら、放電生成物である岩塩型チタン酸リチウムのリチウム拡散係数が小さいため、放電時に大きな抵抗を示し、 1 mA cm^{-2} を超える高電流密度下では過電圧によって出力特性が大きく低下した。この抵抗に固体電解質の導電率や電極-電解質間の接触面積が影響していることを明らかにし、より導電率の高い $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 27\text{P}_2\text{S}_5\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 固体電解質と組み合わせることや混合方法の検討によって出力特性を向上することに成功した。さらに、1.55 V 以下での放電時にこの抵抗が小さくなることを見出し、0 V までの放電によって優れた出力特性が得られることを明らかにした。

合金系負極材料である SnO は充放電初期には 0.064 mA cm^{-2} の電流密度下で 800 mAh g^{-1} もの大きな容量を示したが、サイクル中の容量劣化が大きかった。充放電中の全固体セルの圧力変化を測定したところ、 LiCoO_2 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に比べ圧力変化が大きく、 SnO の大きな体積変化が容量劣化に影響していることを明らかにした。コンバージョン系負極材料である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ もサイクル中に容量劣化した。一方、 NiS では理論容量とほぼ同等の 550 mAh g^{-1} の容量を 60 サイクルの間保持した。また、 1.3 mA cm^{-2} の電流密度下では 200 mAh g^{-1} の容量が得られた。

第3章では、電極材料のモルフォロジーが全固体電池の電気化学的特性に及ぼす影響について述べた。

液相法を用いて $250 \text{ nm}\sim 3.7 \text{ }\mu\text{m}$ の様々な粒径を有する分散性に優れた単分散球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を合成した。これらの粒子は電解液を用いたセルでは理論容量 1003 mAh g^{-1} に近い初期放電容量を示した。一方、全固体電池では、 250 nm の粒子は理論容量とほぼ同等の容量を示すのに対し、粒子サイズの増加に伴い容量は大きく減少し、全固体電池の電気化学的特性が電極活物質の粒子サイズの影響を大きく受けることを見出した。より粒径の小さな粒子を全固体電池に応用することを目的として、メカノケミカル法を用いて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子を合成し評価を行ったところ、 250 nm の粒子に比べ容量が減少した。これはナノ粒子の表面エネルギーが高く、凝集体を形成していることが原因であり、このことから、全固体電池の電極活物質には分散性に優れたサイズの小さな粒子が適していることを明らかにした。針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は微粒子状の導電助剤と組み合わせた場合は利用率が低く、ファイバー状の導電助剤と組み合わせることで針状粒子の利用率を大きく改善できることを見出した。

1~10 μm の粒度分布を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活物質粒子をメカニカルミリング処理によって粉

砕し、平均粒径を 1 μm 以下にした。粉碎前の粒子を用いた場合、3.8 mA cm^{-2} の電流密度下では充放電曲線が乱れる現象が観測された。一方、粒径を小さくすることで安定に作動させることが可能となった。

以上の検討から、サイズの小さい活物質粒子を用いることで全固体電池の電気化学的特性が向上することを明らかにした。その際に活物質が凝集体を形成していないことが重要であることも見出した。

第 4 章では、様々な手法を用いて良好な電極-電解質界面の構築を行い全固体電池の電気化学的特性の向上を試みた。

第 3 章の検討において、電極複合体中で粒径の小さい活物質粒子が分散していることが好ましいことを明らかにした。そこで、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質中に NiS ナノ粒子が高分散したナノ複合体を作製する新規合成プロセスを開発した。作製したナノ複合体を用いた全固体電池は 1.3 mA cm^{-2} の電流密度下で 50 サイクルの間 360 mAh g^{-1} の容量を保持し、全固体電池の出力特性を向上させることに成功した。

第 2 章の検討において、正極-電解質界面抵抗の存在を明らかにしたが、これは反応相の生成によることが示唆される。そこで、 LiMn_2O_4 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜でコーティングすることで、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質との界面に緩衝層を導入し反応相生成の抑制を図った。その結果、界面抵抗の低減に成功し、正極活物質のコーティングによって全固体電池の出力特性が向上することを明らかにした。

第 2 章で示したように、電極-電解質間の接触面積や固体電解質の導電率が界面抵抗に影響することが示唆される。そこで、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラスを軟化させることによって固体電解質の粒界抵抗の低減、および固体-液体に近い界面をもつ電極-電解質複合体の作製を図った。固体電解質のみで軟化融着させた場合、ペレット断面の粒界が消失し、ガラス電解質としては極めて高い $8.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2}$ の導電率を達成した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラス / LiCoO_2 (LiNbO_3 コーティング) 全固体電池を軟化融着処理したところ、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックスを用いた全固体電池の容量約 50 mAh g^{-1} に比べてはるかに大きな約 120 mAh g^{-1} もの容量を得ることができた。

活物質のナノ化と凝集の抑制、電極-電解質界面における反応相生成の抑制および接触面積の増大を図ることによって、全固体電池の充放電特性を向上させることに成功し、高出力型全固体電池を構築するための電極-電解質界面の設計指針を示した。

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、高出力型全固体リチウム二次電池の構築にむけた電極-電解質界面の制御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) LiMn_2O_4 や LiNiO_2 などのリチウム含有遷移金属酸化物を全固体電池の正極として作動させることに成功し、特に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は LiCoO_2 を超える容量を示す有望な材料であることを明らかにした。充電後に正極-電解質界面抵抗が新たに出現し、この界面抵抗が電荷移動抵抗と界面反応層の抵抗を含んでいることを明らかにした。界面反応層には、正極材料から電解質への遷移金属の拡散が寄与していることも明らかにした。
- (2) 全固体電池における負極活物質の界面抵抗の主要因は、電荷移動抵抗と活物質のバルク抵抗であることを明らかにした。充放電容量の劣化要因として、充放電中の活物質の体積変化が寄与していることを明らかにした。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は体積変化が小さ

く、優れたサイクル特性を示し、電極複合体の混合条件や作動条件の最適化によって優れた出力特性を得ることに成功した。また NiS は、高容量と優れたサイクル特性を兼ね備えた優れた特性を示すことを見出した。

- (3) 様々なモルフォロジーを有する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を活物質とし、全固体系に適した活物質のモルフォロジーが考察され、分散性に優れたサイズの小さな粒子が適していることを明らかにした。針状粒子は微粒子状の導電助剤と組み合わせた場合は利用率が低く、ファイバー状の導電助剤と組み合わせることで針状粒子の利用率を大きく改善できることを見出した。
- (4) 本研究で明らかとなった問題点を改善するという観点から、様々な手法を用いて電極-電解質界面の制御を行った。副反応の抑制や接触面積の増加による界面抵抗の低減や、活物質ナノ粒子の高分散化による利用率の向上によって、全固体電池の電気化学的特性が向上することを明らかにした。

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電極-電解質界面の制御と評価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二次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。