

辰巳砂 昌弘

大阪府立大学大学院工学研究科・教授

## 固体界面を制御した全固体二次電池の創製

### §1. 研究実施の概要

低炭素社会実現にむけて革新的な蓄電池の開発が必要とされており、無機固体電解質を用いる全固体リチウム二次電池がその候補として期待されている。本研究では、現段階で固体電解質として最も有望なガラス系硫化物電解質を用いて、画期的な全固体リチウム二次電池を構築するための基盤技術を開発することを目標としている。具体的には、全固体電池作動時における電極活物質/固体電解質界面の構造と反応を“その場”分析手法を用いて解明し、これをもとに高速電荷移動を実現する良好な固体/固体界面を創るプロセスを開発する。最終的にはリチウム・硫黄電池をはじめとする高エネルギー密度・高出力・長寿命を示す全固体電池のプロトタイプの作製を目指す。平成 22 年度は、電極/電解質界面構築手法として、リチウムイオン伝導性の高いオルトオキソ酸リチウム薄膜による  $\text{LiCoO}_2$  電極活物質の表面修飾に取り組み、硫化物固体電解質を用いた全固体電池の高出力化に成功した。また高容量電極材料の開発として、液相法を用いて形態の制御された  $\text{SnS}$  および  $\text{NiS}$  電極活物質を合成し、電極活物質の一次元構造化が活物質の利用効率向上に有効であることを見出した。また電極/固体電解質界面の評価については、主に *ex-situ* TEM 観察を用いて行った。全固体電池の容量劣化に伴って、 $\text{LiCoO}_2$  の積層構造の崩壊が観察された。よって、全固体電池の特性を評価する上で、TEM による構造解析が極めて有効であることが示された。今後は全固体電池の高容量化に向けて、電極活物質の開発や固体電解質との界面構築、界面構造評価について詳細な検討を行う。

### §2. 研究実施体制

#### (1) 辰巳砂グループ

- ① 研究分担グループ長: 辰巳砂 昌弘 (大阪府立大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・固体界面を制御した全固体電池の開発

(2) 森グループ

① 研究分担グループ長: 森 茂生(大阪府立大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

・TEMを用いた電極/固体電解質界面の構造解析

### §3. 研究実施内容

#### ○電極活物質の表面修飾による全固体電池の特性向上

正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  と硫化物固体電解質を組み合わせた全固体電池の出力特性を改善するためには、 $\text{LiCoO}_2$  粒子表面をあらかじめバッファ層で修飾しておくことが有効である。本研究では、より一層の全固体電池の特性向上を目的として、バッファ層にリチウムイオン伝導性の高いオルトオキシ酸リチウムを選択した。気相法の一つであるパルスレーザー堆積法を用いて、真空チャンバ内で  $\text{LiCoO}_2$  活物質微粒子を振動させながら、その表面に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  や  $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{PO}_4$  (mol%) などの様々なオルトオキシ酸リチウム薄膜をコーティングした。KrF エキシマレーザーを用いて成膜条件を検討した結果、室温で  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  の導電率を示すアモルファス薄膜が得られた。この薄膜で表面修飾した  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質を混合した正極複合体、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質、In 負極を積層して全固体セルを作製した。交流インピーダンス測定の結果、初期充電後において観測される  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  界面由来の抵抗成分が、表面修飾によって大幅に低減した。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  で表面修飾した  $\text{LiCoO}_2$  を用いた全固体電池は、室温、 $6.4 \text{ mA cm}^{-2}$  の大きな電流密度において作動が確認された。また以前に報告した  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  薄膜 (室温導電率は  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ) で表面修飾した  $\text{LiCoO}_2$  を用いた場合と比較して、より高い放電プラトー電位を示し、放電容量も大きいことがわかった。よって、 $\text{LiCoO}_2$  粒子上へのリチウムイオン伝導性の高い薄膜の形成が、高電流密度下における電池特性の向上に有効であることを明らかにした。

#### ○高容量を示す金属硫化物電極活物質の開発

全固体電池の性能を向上させるためには、形状やサイズが制御された電極活物質を用いて、固体電解質との良好な界面接合を図ることが重要である。そこで本研究では、高沸点溶媒を反応場に用いる液相法の一つであるホットソープ法を用いて、形態の制御された電極活物質の合成に取り組んだ。本年度は、高容量負極活物質として期待される SnS および NiS 電極活物質の作製条件を検討した。酢酸スズ(II)もしくはアセチルアセトナトニッケル(II)とドデカンチオールを出発物質に用い、オレイルアミンなどの高沸点溶媒中、 $280^\circ\text{C}$  で数時間加熱することにより金属硫化物を得た。溶媒としてオレイルアミンまたはトリオクチルホスフィンを用いた場合、それぞれ板状または針状の SnS 粒子が得られ、反応場に用いる溶媒の種類によって、形状の異なる粒子を得ることができた。また NiS については、粒径約  $50 \text{ nm}$  の微粒子が得られた。NiS を電極活物質に用いた全固体電池は図 1 に示すように良好な充放電特性を示し、20 サイクルの間  $700 \text{ mAh g}^{-1}$  の高容量を保持した。また形状の異なる SnS を用いた電池の特性を比較したところ、針状 SnS を用いた電池

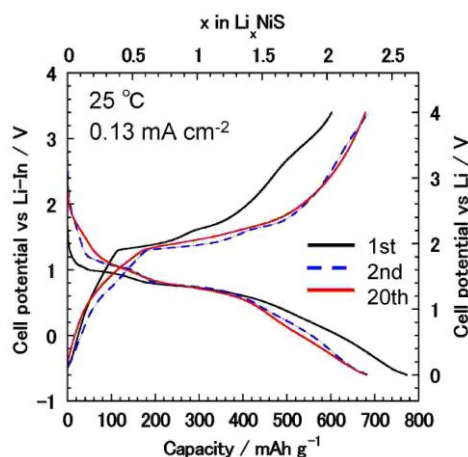


図 1. 全固体電池  $\text{Li-In}/80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5/\text{NiS}$  の充放電サイクル特性。

は板状 SnS を用いた電池よりも高容量を示したことから、電極活物質の一次元構造化が全固体電池の高容量化に有効であることを見出した。

### ○硫化リチウムを活物質とする電極複合体の作製

硫黄活物質の放電生成物である硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)は、リチウムを含有する高容量正極活物質として期待されている。しかしながら Li<sub>2</sub>S は絶縁体であるため、その周りに導電剤(電子伝導パス)および固体電解質(Li<sup>+</sup>イオン伝導パス)が良好に接合した電極複合体の作製が重要となる。そこで本研究では、遊星型ボールミルを用いて Li<sub>2</sub>S とアセチレンブラック(AB)、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 系固体電解質(SE)の三者をミリング処理して得られた電極複合体を作製した。ミリング処理条件を検討した結果、得られた電極複合体(重量比 Li<sub>2</sub>S:AB:SE=25:25:50)を用いた全固体セルは、0.064 mA cm<sup>-2</sup>の電流密度下で 10 サイクルの間約 700 mAh g<sup>-1</sup>の容量を保持した。図 2 に、充放電後における電極複合体層の断面 HAADF-STEM 像および EDX 分析による元素(C, P, S)マッピングを示す(外注依頼分析)。複合体中には粒径約 500 nm の Li<sub>2</sub>S と粒径約 100 nm の AB が、P と S の成分で構成される SE マトリックス中に高分散していることが明らかになった。Li<sub>2</sub>S 活物質への良好な伝導パスが形成されたために、全固体電池は高容量を発現したと考えられる。TEM-EDX 分析により、電極複合体を設計する上で重要な知見を得ることができた。

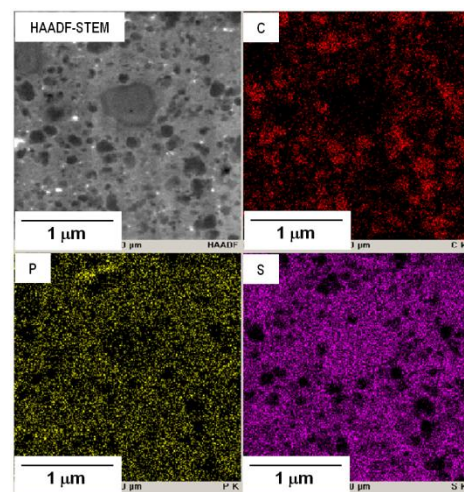


図 2. 10 サイクルの充放電後における Li<sub>2</sub>S 電極複合体層の断面 HAADF-STEM 像および元素(C, P, S)マッピング。

### ○TEM による電極/電解質界面の構造解析

平成 22 年度は、TEM を用いて電極/電解質界面の ex-situ 評価を不活性ガス雰囲気で行うための実験手法を確立し、充放電前後における電極物質 LiCoO<sub>2</sub> の構造変化を TEM 法により精査した。また、充放電に伴う電極/電解質界面の微細構造変化を明らかにするために、その場観察用 TEM 試料ホルダーの設計および製作に着手した。

図 3 に本年度試作した ex-situ 観察用試料ホルダーを示す。試作ホルダーを用い、充放電に伴う構造変化の観察試験を行った。試作品の性能は良好であり、これらの設計指針を踏まえ、その場観察用試料ホルダーの基本設計を決定した。ホルダー各部品の製作図面を仕上げ、現在、試作を進めている。



図 3. ex-situ 観察用 TEM 試料ホルダー

不活性ガス雰囲気における全固体電池中の  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$  界面の TEM 観察用試料の作製は次のような手順で行った。 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を混合した正極複合体を用いた全固体電池を所定の条件下で充放電を行った。その後、正極複合体をグローブボックス内の不活性ガス雰囲気中で粉碎し、カーボン被覆されたマイクログリッド上に散布し、得られた薄片を TEM 観察試料として用いた。図 4 に  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$  複合体の TEM 像を示す。 $\text{LiCoO}_2$  電極活物質および  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$  系電解質は数十から数百ナノメートルの微粒子として存在していることがわかった。

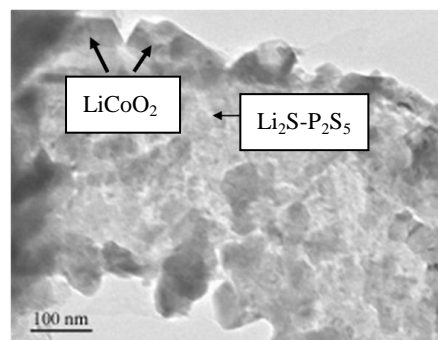


図 4.  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$  複合体の TEM 像

充放電前後における正電極物質  $\text{LiCoO}_2$  の構造変化を明らかにするために、室温における高分解能 TEM 観察を行った。図 5 は、充放電前(a)および充放電を繰り返して容量が初期の 1/7 まで低下した後 (b, c) の  $\text{LiCoO}_2$  の高分解能格子像である。図 5(a) に示すように、層状の  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型構造を持つ  $\text{LiCoO}_2$  の  $c$  軸方向に積層構造が存在しており、積層欠陥や構造の乱れ等に由来するコントラストは観察されなかった。一方、図 5(b) および (c) に示す充放電後の高分解能像では、 $c$  軸方向への積層構造は崩壊し、矢印で示す領域に着目すると、 $c$  軸から約  $85^\circ$  の方向に約 2~3nm 程度のテラスから成る階段状のコントラストが観察された。このことは、 $\text{Li, Co, O}$  から成る積層構造が崩れていることを示している。また、同一試料中の異なる領域では、図 5(c) の白丸内の領域に示すように、 $\text{LiCoO}_2$  の積層構造が崩れ、部分的に非晶質化している領域も観察された。これらは、充放電において  $\text{Li}$  の移動が繰り返されることにより  $\text{LiCoO}_2$  の積層構造が崩壊することを示す微視的証拠であり、充放電特性を劣化させる重要な因子と考えられる。

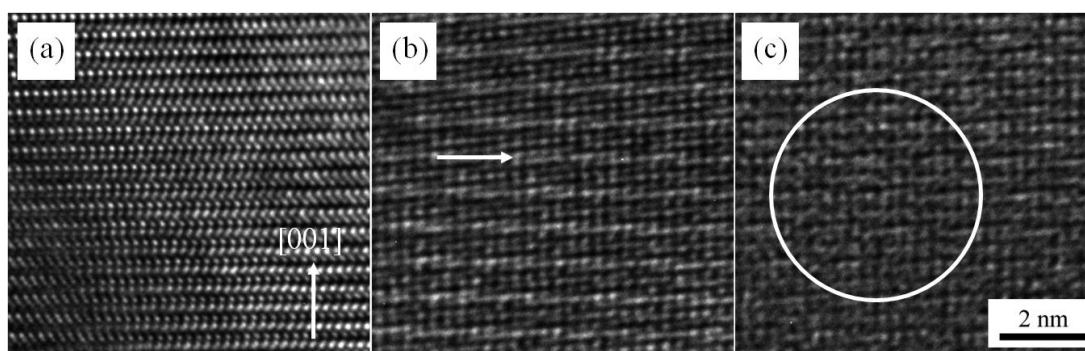


図 5.  $\text{LiCoO}_2$  の充放電による構造変化を示す高分解能 TEM 像 (a)充放電前 (b),(c)充放電後