

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」
平成 22 年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告

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. 研究実施体制

(1) 辰巳砂グループ

- ① 研究代表者: 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 主たる共同研究者: 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

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

○リチウム金属負極/固体電解質界面の評価

Li 金属は負極として最大のエネルギー密度を有するため、Li 金属二次電池が究極の蓄電池として期待されている。そこで本年度は、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を用いたバルク型全固体電池へ Li 金属負極を適用した。良好な固体界面の構築の観点から、Li 負極-電解質界面に真空蒸着法を用いて Li 金属または Li 合金を形成する金属を介在させることを検討し、このことが Li の溶解・析出の可逆性に与える効果について調べた。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の粉末成形体の表面に Li を蒸着したサンプルの断面 SEM 像を図 1 に示す。固体電解質(SE)層の表面に厚み約 1 マイクロメートルの Li 層が確認され、両者の界面は密に接触していることがわかった。図 2 には Li 蒸着膜を用いた Li 対称セルの定電流サイクル測定の結果を示す。Li 蒸着膜を用いない対称セルは、Li の溶解・析出を繰り返すにつれてセル電圧が大きく減少したのに対して、Li 蒸着膜を用いた対称セルは、図 2 に示すように、サイクルを重ねても一定のセル電圧を示したことから、可逆的にリチウムの溶解・析出を行うことができたと考えられる。Li 負極-硫化物固体電解質界面の密着性が Li の溶解・析出の可逆性の改善に効果的であることが明らかになった。

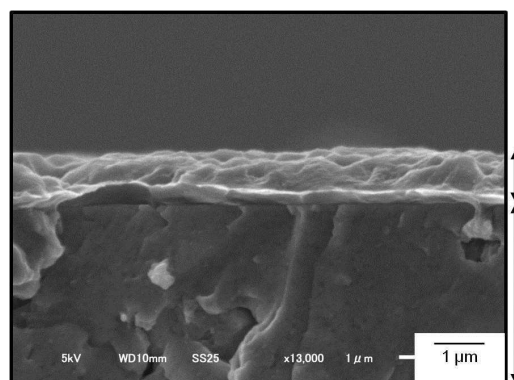


図 1. Li 蒸着膜/ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 固体電解質(SE) ペレット断面の SEM 像

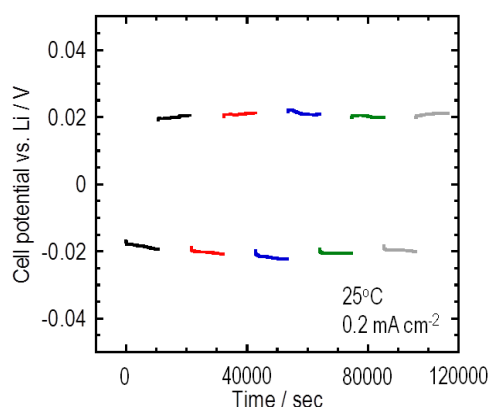


図 2. 全固体対称セル Li 箔/Li 蒸着膜/ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 電解質/Li 蒸着膜/Li 箔の室温における定電流サイクル測定の結果

微小電極を用いた電気化学的手法により、電極活物質/固体電解質界面における電荷移動の活性化エネルギーについて検討した。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質に対して、Li の溶解・析出に伴う電流を、電位ステップ法により測定した。そこから算出される交換電流密度を Arrhenius 式に適用することで、 Li^+ イオンの電荷移動の活性化エネルギーを求めた。その値は固体電解質の組成によって変化し、固体電解質中の Li^+ イオンの伝導の活性化エネルギーの値とよく一致することがわかった。

○電極活物質の表面修飾

これまでに、電極活物質の表面修飾が全固体電池の特性向上に有効であることが明らかになってきている。これまでは主に気相法の一つである PLD 法による酸化物薄膜を用いた表面修飾を行ってきた。本年度は、表面修飾相の膜厚の制御が期待できる、液相における交互積層法を用いたシアノ架橋金属錯体による LiCoO_2 電極活物質粒子の表面修飾を行った。赤外吸収および SEM・EDX 測定から、 LiCoO_2 表面全体にシアノ架橋金属錯体が積層されていることが示唆された。表面修飾 LiCoO_2 は、有機電解液中で電極として機能することを確認した。

○高容量を示す金属リン化合物電極活物質の開発

全固体電池の性能向上にむけて、電極活物質を合成する際の、サイズや形態の制御、結晶相の制御が重要である。そこで本年度は、高沸点溶媒を反応場を用いる液相法の一つであるホットソープ法を用いて、高容量負極活物質として期待されるリン化ニッケルの合成条件を検討した。リン源としてトリオクチルホスフィン、高沸点溶媒としてトリオクチルホスフィンオキシドを用い、合成条件はアルゴン雰囲気下で 360°C 、1 時間とした。ニッケル源としてビスアセチルアセトナトニッケル(II)を用いると生成物は粒径約 500 nm の Ni_5P_4 となり、一方、酢酸ニッケル(II)四水和物を用いた場合には、生成物は粒径 $200\text{--}500\text{ nm}$ の NiP_2 となった。

4) ニッケル源の選択により、リン化ニッケルの結晶相を制御することができた。合成した活物質を用いて、全固体セル $\text{Li-In/Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5/\text{Ni}_x\text{P}_y$ を作製して、室温で充放電測定を行った際のサイクル特性を図 3 に示す。ニッケルに対するリンの比が大きな NiP_2 を用いた場合に、より大きな可逆容量が得られており、結晶相を選択して合成することによって、全固体電池を高容量化することができた。

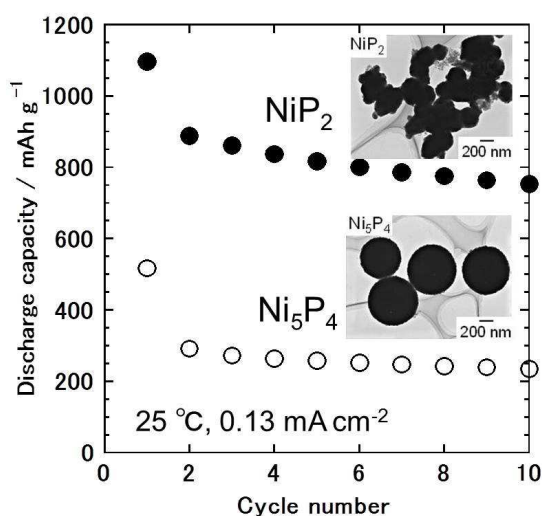


図 3. 全固体セル $\text{Li-In/Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5/\text{Ni}_x\text{P}_y$ の室温における充放電サイクル特性. 合成した Ni_xP_y の TEM 像も図中に示した

○TEM による電極/電解質界面の構造解析

平成 23 年度は、平成 22 年度に確立した不活性ガス雰囲気中で電極/電解質界面の TEM による ex-situ 評価法を用いて、サイクル劣化の原因を明らかにするために、充放電に伴う電極物質 LiCoO_2 の構造変化および電極物質 LiCoO_2 と固体電解質 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ の界面評価を行った。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を行った。

図 4 および図 5 に本年度試作した不活性雰囲気対応 TEM 観察用ホルダーと不活性雰囲気対

応 TEM 観察用試料作製システムを示す。TEM 観察用ホルダーはバルブとシャフト機構を装備し、不活性雰囲気対応の特徴を有する。また、多数の電線と電極を導入しており、全固体電池試料と電極を電氣的に接続することができる。試料の作製、取り付けはグローブボックス内で行う。そのため、グローブボックスにホルダーの交換機構を製作した。伸縮可能なベローズを用い、グローブボックス内に試料装着時の作業スペースを確保している。開発したシステムを用い、次年度以降、充放電過程中的全固体電池試料のその場観察を行う予定である。

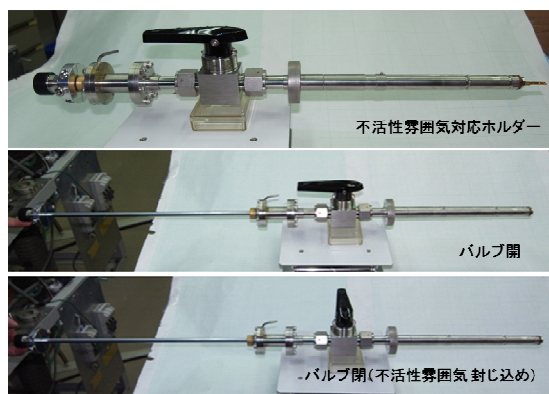


図 4. 不活性雰囲気対応ホルダー

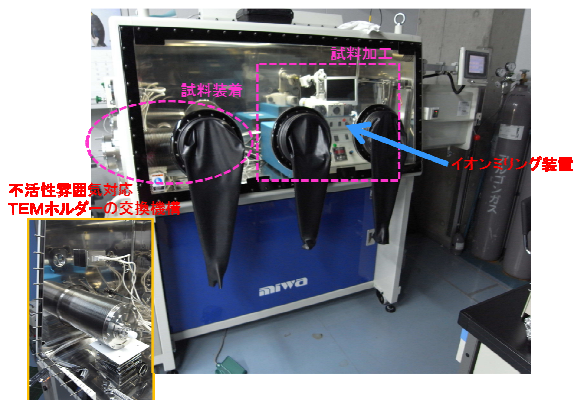


図 5. 不活性雰囲気対応 TEM 観察試料作製システム

充放電前後における正電極物質 LiCoO_2 の構造変化を明らかにするために、様々な条件下で充放電を行った試料を用いて、室温で高分解能 TEM 観察を行った。まず、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。 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、正極複合体粒子をグローブボックス内の不活性ガス雰囲気中に取り出し、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 6 に、室温下、電流密度 0.13 mA cm^{-2} 、カットオフ電圧 $3.1\text{--}4.2 \text{ V (vs. Li)}$ の条件下における、全固体セル $\text{In} / \text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5 / \text{LiCoO}_2$ の充放電曲線とそのサイクル特性(図 6(a) (b))、および 20 サイクル充放電後の LiCoO_2 電極層の高分解能 TEM 像(図 6(c))を示す。図 6(a) (b)から、この充放電条件においては、全固体セルは良好なサイクル特性を示すことがわかり、20 サイクル後においても LiCoO_2 活物質重量あたり約 80 mAh g^{-1} 以上の容量を保持した。図 6(c)に示すように、20 サイクルの充放電後の高分解能 TEM 像には、 $[001]$ 方向に層状構造を有する LiCoO_2 と、その周りにいくつかの結晶方位の異なる $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質が観察された。充放電を繰り返した後においても、電極－電解質間の固体界面接触が保持されている様子が観察された。また、固体電解質との界面付近において LiCoO_2 の層状構造が一部、乱れている領域が観察されたが、大部分の LiCoO_2 はその結晶構造を保持していることがわかった。よってこの充放電条件下では、全固体セルは良好なサイクル特性を示したものと考えられる。充放電に伴う LiCoO_2 結晶の構造や固

体電解質との界面接合の変化は、電池特性に大きく影響すると考えられる。平成 23 年度において得られた実験結果から、充放電後の電極層の高分解 TEM 観察が、電極層の構造を評価するための有用な手法になりうる事が明らかになった。

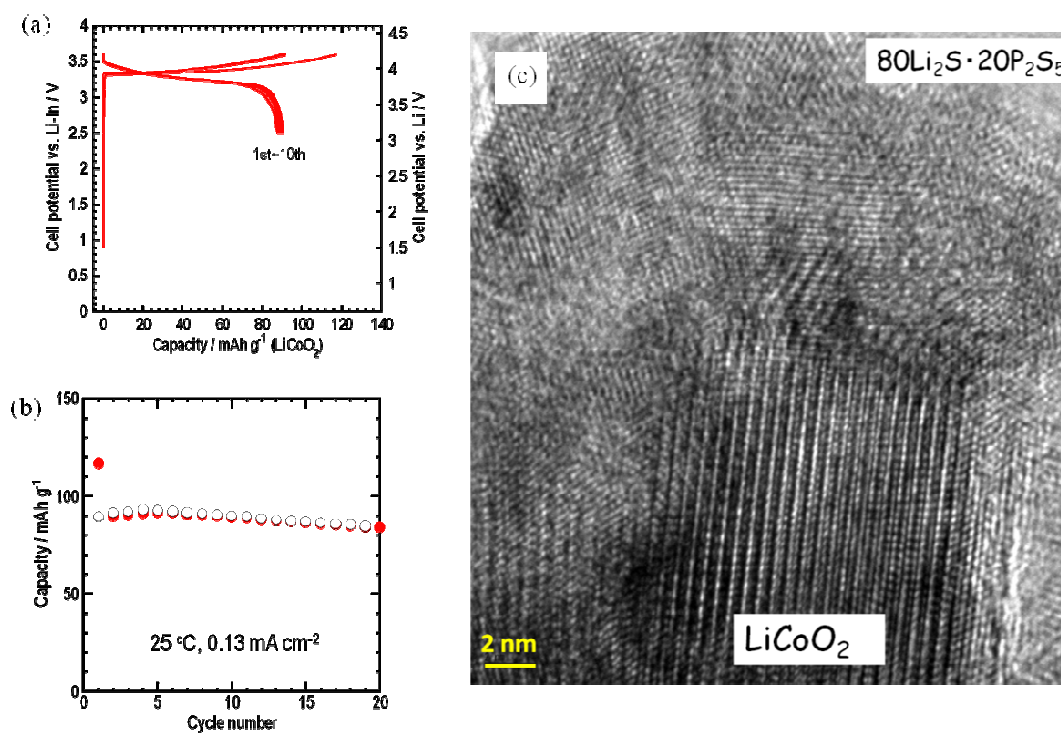


図 6. 室温下、電流密度 0.13 mA cm⁻²、カットオフ電圧 3.1-4.2 V (vs. Li)の条件下で行った全固体セル In / Li₂S-P₂S₅ / LiCoO₂ の(a)充放電曲線と(b)サイクル特性。(c)20 サイクル充放電後の LiCoO₂ 電極層の高分解能 TEM 像。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. K. Aso, H. Kitaura, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Synthesis of Nanosized Nickel Sulfide in High-Boiling Solvent for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 2987-2990, 2011.
(DOI: 10.1039/c0jm02639e)
2. M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Sulfur-Carbon Composite Electrode for All-Solid-State Li/S Battery with $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte", *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 6055-6059, 2011. (DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.084)
3. K. Aso, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Synthesis of Needle-Like and Plate-Like SnS Active Materials in High-Boiling Solvents and Their Application to All-Solid-State Lithium Secondary Batteries", *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 3900-3904, 2011.
(DOI: org/10.1021/cg200459t)
4. K. Aso, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Phase-Selective Synthesis of Nickel Phosphide in High-Boiling Solvent for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries", *Inorganic Chemistry*, vol. 50, pp. 10820-10824, 2011. (DOI: org/10.1021/ic2013733)
5. Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine, "Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet", *Physical Review Letters*, vol. 108, pp. 107202-(1-5), 2012. (DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.107202)
6. T. Koyama, K. Takayanagi, Y. Togawa, S. Mori, and K. Harada, "Small Angle Electron Diffraction and Deflection", *AIP Advances*, vol. 2, pp. 012195-(1-7), 2012.
(DOI: org/10.1063/1.3701703)
7. M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, " Li_2S -Nanocarbon Composite Electrode with High Capacity for All-Solid-State Rechargeable Lithium Battery", *Journal of Materials Chemistry*, in press. (DOI:10.1039/C2JM16802B)
8. A. Hayashi and M. Tatsumisago, "Recent Development of Bulk-type Solid-State Rechargeable Lithium Batteries with Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes", *Electronic*

Materials Letters, accepted.

(3-2) 知財出願

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 1 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)