

「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

H24 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)

○高容量電極活物質の作製

硫化物系固体電解質に適した高容量正極活物質を探索する中で、アモルファス硫化チタンが高容量を示すことを見出した¹⁾。アモルファス TiS_3 は、 TiS_2 結晶と S を 1:1 のモル比で混合し、メカニカルミリング処理をすることで作製した。図 1 には、アモルファス TiS_3 を電極活物質として用いた全固体電池 Li/TiS_x の初期充放電曲線を示している。固体電解質には $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスセラミックスを用いた。比較として、 TiS_2 結晶と TiS_2 結晶をミリングで微粒子化した milled TiS_2 を電極活物質として用いた全固体電池の初期充放電曲線も示している。milled TiS_2 は、 TiS_2 結晶と同様の充放電曲線を示し、容量もほぼ類似していることから、 TiS_2 にミリング処理を行っただけでは電極特性に大きな違いが見られないことがわかった。一方、 TiS_2 結晶と S をミリング処理することによって作製したアモルファス TiS_3 は、 TiS_2 を用いた電池に比べて大きな容量 (372 mAh g^{-1}) を示した。アモルファス化が電極活物質の高容量化に有効であることが示唆される。

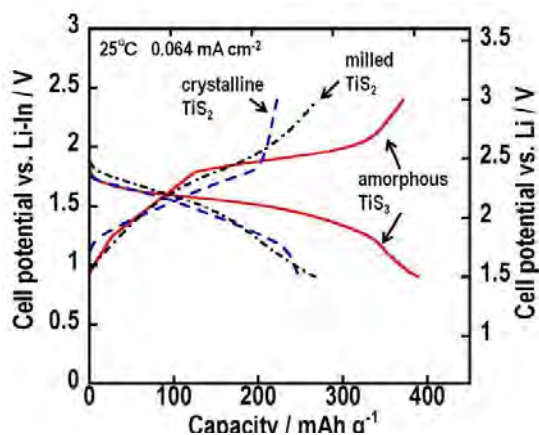


図 1. 全固体電池 Li/TiS_x の室温における充放電曲線.

○固体界面構築手法の検討

電極活物質の利用率を向上させるためには、固体電解質および導電助剤との良好な固体界面を構築する必要がある。本年度は、昨年まで検討してきたホットソープ法による電極活物質微粒子の合成を、導電助剤である気相成長炭素繊維(VGCF®)存在下で行うことによって、電極活物質と VGCF®間の良好な界面構築に取り組んだ²⁾。図 2 には、ホットソープ法により作製した $\text{NiS-VGCF}^{\text{®}}$ 複合体の TEM 像を示す。粒径 50nm 程度の NiS 微粒子が VGCF® 上に形成され

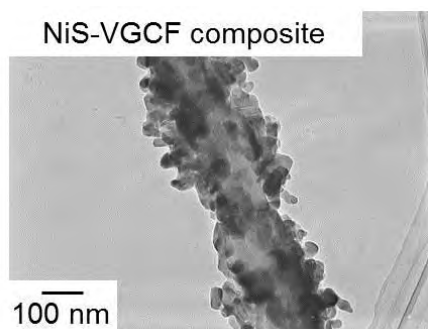


図 2. ホットソープ法により作製した $\text{NiS-VGCF}^{\text{®}}$ の TEM 像.

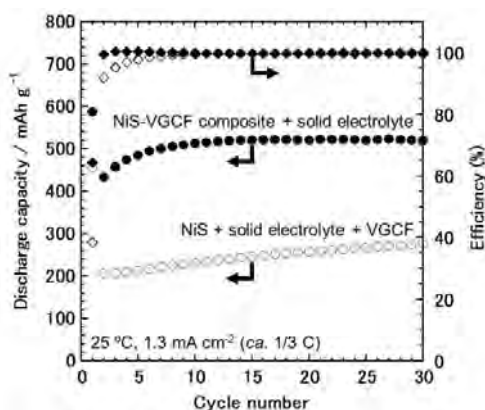


図 3. 全固体電池 $\text{Li-In}/\text{NiS}$ の室温における充放電サイクル特性.

ていることがわかった。図 3 には、NiS-VGCF[®]と固体電解質(SE)の混合物を電極層に用いた全固体電池と、NiS、VGCF、SE を乳鉢混合して得られる複合体を用いた電池のサイクル特性を示す。比較的大きな電流密度である 1.3 mA cm^{-2} において、NiS-VGCF[®]を用いた電池は混合物を用いた電池と比べて大きな容量を示し、2 サイクル目以降の充放電効率率はほぼ 100 %であった。また、NiS-VGCF[®]を用いた電池は、30 サイクル後も NiS の重量あたり約 520 mAh g^{-1} の高容量を示し、良好なサイクル特性が得られた。これは、NiS ナノ粒子が VGCF[®]と密着することで、電極活物質の利用率向上と良好な電子伝導パスの形成が同時に実現したためと考えられる。

○リチウム金属負極/固体電解質界面の評価

究極の負極活物質であるリチウム金属を用いた全固体電池を実現するためには、負極と固体電解質間の密着性が重要となる。本年度は、両者の界面に、リチウムと合金化する金属薄膜を挿入することによって、リチウム金属負極を備える全固体電池の特性向上を図った³⁾。図 4 には、全固体電池 Li/SE/Li₄Ti₅O₁₂の充放電曲線を示す。Li/SE界面において、SE側(a)もしくはLi側(b)の表面に、真空蒸着を用いて厚み約 500nm の In 薄膜を形成した。この結果から、SE 上に In 薄膜を形成した場合(a)に、より大きな可逆容量が得られていることがわかる。また電池の作動電圧は 1.55V であり、これはリチウム金属に対する Li₄Ti₅O₁₂の電位と一致する。よって、界面に挿入した In は電池電位には影響を与えないことがわかった。またこのセルは 1 mA cm^{-2} 以上の高電流密度においても充放電可能であり、また 100 サイクル以上の充放電を繰り返しても、短絡することなく二次電池として作動することを確認した。よって、In 薄膜で表面修飾した SE 層を用いることによって、リチウム金属負極との密着性が向上し、良好なサイクル特性が得られたと考えている。

また微小電極を用いた電気化学的手法(電位ステップ法)によって、様々な温度において Li/SE 界面の交換電流密度(i_0)を求めた⁴⁾。SE としては、 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=67, 70, 75 \text{ mol\%}$)ガラスを用いた。 i_0 のアレニウスプロットの傾きから算出した Li/SE 界面における電荷移動反応の活性化エネルギー(E_{a1})と、SE のイオン伝導による活性化エネルギー(E_{a2})をまとめて図 5 に示す。この結果から、 E_{a1} と E_{a2} がよい一致を示していることがわかる。また図中には一般的な有機電解液(1M LiPF₆ in EC+DEC)での測定結果も示しているが、SE を用いた場合と比較して E_{a2} は小さいが E_{a1} が大きい

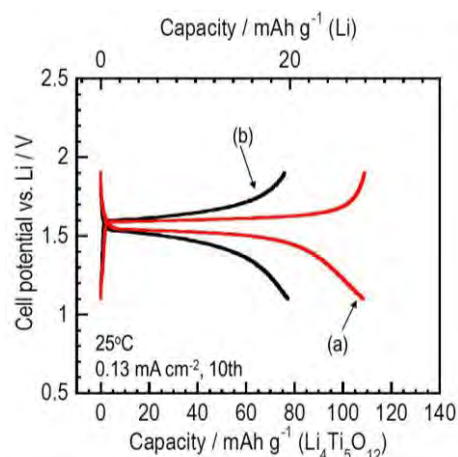


図 4. 全固体電池 Li/SE/Li₄Ti₅O₁₂の充放電曲線。

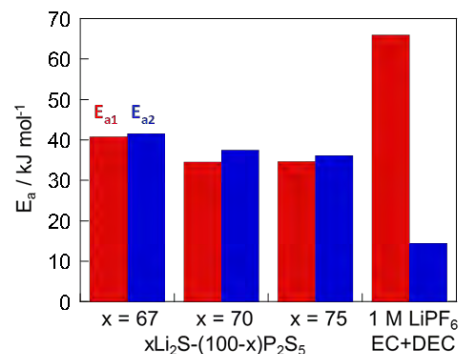


図 5. 硫化物ガラスおよび有機電解液と Li 界面における電荷移動反応の活性化エネルギー(E_{a1})と電解質中の伝導の活性化エネルギー(E_{a2})。

いことがわかる。有機電解液中では、電極近傍での脱溶媒和過程が律速反応であることが知られており、そのため E_{a1} が大きくなったと考えられる。一方、Li/SE 界面では電荷移動反応による E_{a1} が小さいことから、有機電解液を用いた電池と比べて出力特性の向上が期待できる。

○TEM による電極/電解質界面の構造解析

本年度は、昨年度までに確立した不活性ガス雰囲気下での TEM 観察用試料作製方法を用いて、電極/電解質界面や電極活物質の微細構造について TEM による ex-situ 評価法により調べた。特に、バルク型全固体電池 Li/S における硫化リチウム電極での Li_2S 電極活物質、アセチレンブラック(AB, 導電助剤)と $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラス固体電解質間の電極/電解質界面評価を行った。また、充放電サイクルに伴う Li_2S 電極活物質の構造変化について、高分解能電子顕微鏡法、電子回折法および EDX 組成分析法を用いて調べた。

硫黄または硫化リチウム活物質、ナノカーボン、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質をメカニカルミリング(MM)により混合して得た電極複合体を用いた全固体電池 Li/S について調べた。 Li_2S 電極活物質、アセチレンブラック(AB, 導電助剤)と $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラス固体電解質を 25:25:50 の重量比で乾式 MM 処理して電極複合体を得た。作製した電極複合体(作用極)と $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス粉末、In 箔(対極兼参照極)の三層を加圧成型することで全固体二極式電池を構築した。充放電前、1 サイクル目の充電後・放電後、20 サイクル目の放電後に、全固体電池から不活性雰囲気下で Li_2S 電極を取り出し、直接カーボン被覆されたマイクログリッド上に散布して TEM 観察試料とした。

まず、室温、 0.064 mA cm^{-2} の電流密度において、全固体電池 In/ Li_2S の充放電測定を行ったところ、10 サイクルの間、 600 mAh g^{-1} の容量を保持した。図 6 は、充放電前における Li_2S 電極複合体の高分解能 TEM 像および電子回折パターンである。図 6(a)において丸印で示す領域には、約 0.33 nm の間隔で周期的な配列を持った格子縞が観察される。この格子縞の間隔は、 Li_2S 結晶の(200)面の面間隔に対応しており、 Li_2S 微結晶が約 $5\sim 10 \text{ nm}$ サイズで存在していることを示している。また高分解能観察により、 Li_2S 微結晶はアモルファスのマトリックス内に異なる結晶方位をもってランダムに分布していることが分かった。つまり、ナノサイズの Li_2S 活物質がアモルファス構造を持った電極複合体中に高分散していることが明らかとなった。そこで EDX を用いて、各粒子での硫黄、カーボンおよびリンについて組成分析を行った。図 7(a)

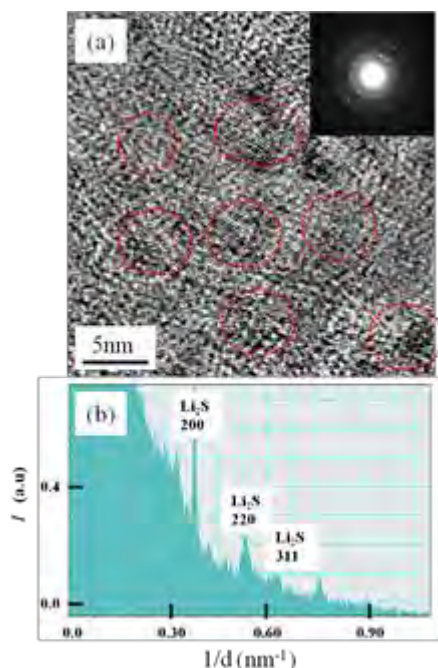


図 6. 充放電前の電極複合体の(a)高分解能 TEM 像, (挿入図)電子回折パターン(b)回折強度プロファイル.

に示す約 10nm サイズから成る 2 つの隣り合う微粒子の組成分析を行った。その結果、図 7(b)に示すように、微粒子①では、カーボンのみが検出された一方、微粒子②では、硫黄元素が主成分である Li_2S 活物質であることがわかった。このことから、ナノサイズの Li_2S 電極活物質が固体電解質や導電助剤と密に接触しているため、MM により作製した電極複合体を用いた電池では、 Li_2S の高い利用率が得られたと考えられる。

そこで、 Li_2S 電極活物質の充放電サイクルに伴う構造変化について、電子回折法を用いて調べた。図 8 に(a)充放電前、(b)1 回目の充電後、(c)1 回目の放電後および(d)20 回目の放電後に得られた電子回折パターンを示す。充放電前の電子回折パターン中には、アモルファス構造によるハローパターンと Li_2S 微結晶による回折スポットが見られる。そこで、充放電サイクルに伴う Li_2S 微結晶の構造変化について調べた。図 8(b)で示すように、1 回目の充電後では、 Li_2S 微結晶による回折スポットは消失し、アモルファス構造によるハローパターンのみが観察された。さらに充放電測定を繰り返すと、放電後では微結晶の存在による回折スポットが現れ、一方、充電後には微結晶の存在による回折スポットが消失していた。このことから Li_2S 電極活物質は充放電に伴い、微結晶化（放電）とアモルファス化（充電）が起こっていることが示唆された。このような充放電に伴う Li_2S 電極活物質の構造変化によって、固体電解質と Li_2S 電極活物質間の固体界面の接触性が保持され、全固体電池 Li/S は良好なサイクル特性を示したと考えられる。

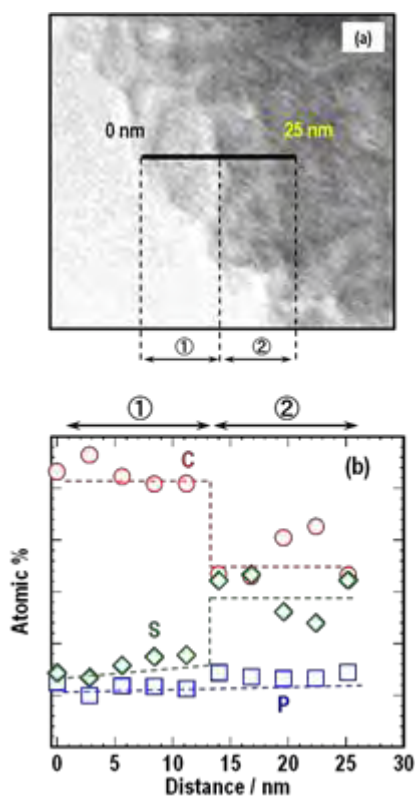


図 7. 電極複合体の(a)微細構造と(b)組成分析結果.

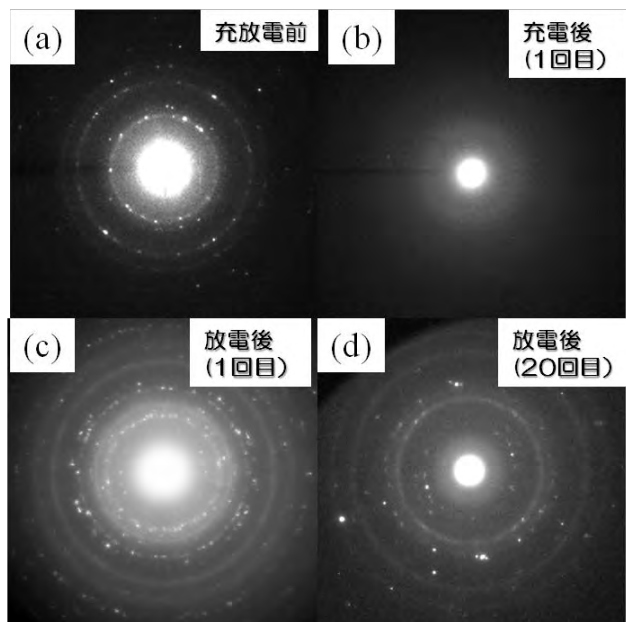


図 8. 充放電サイクルに伴う電子回折パターンの変化 (a)充放電前、(b)1 回目の充電後、(c)1 回目の放電後、(d)20 回目の放電後.

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. T. Matsuyama, A. Sakuda, A. Hayashi, Y. Togawa, S. Mori and M Tatsumisago, “Preparation of amorphous TiS_x thin film electrodes by the PLD method and their application to all-solid-state lithium secondary batteries”, *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 6601-6606, 2012. (DOI:10.1007/s10853-012-6594-9).
2. M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, “Fabrication of favorable interface between sulfide solid electrolyte and Li metal electrode for bulk-type solid-state Li/S battery”, *Electrochem. Commun.*, vol. 22, pp. 177-180, 2012. (DOI:10.1006/j.elecom.2012.06.015).
3. K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa and M. Azuma, “Polarization rotation in the monoclinic perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 124, pp. 1-5, 2012. (DOI: 10.1002/ange.201202644).
4. K. Kurushima, K. Kobayashi and S. Mori, “Nanodomain structures with hierarchical inhomogeneities in PMN-PT”, *Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 59, pp. 1900-1902, 2012. (DOI: 10.1109/TUFFC.2012.2404).
5. K. Takayanagi, T. Koyama, S. Mori, K. Harada and Y. Togawa, “Small-angle electron scattering from magnetic artificial lattice”, *J. Electron Microscopy*, vol. 61, pp. 401-407, 2012. (DOI: 10.1093/jmicro/dfs067).
6. Y. Horibe, S. Mori, T. Asaka, Y. Matsui, P. A. Sharma, T. Y. Koo, S. Guha, C. H. Chen and S. W. Cheong, “Preformed nanoscale ferromagnetism in manganites”, *Euro. Phys. Lett.*, vol. 100, pp. 67007-(1-5), 2012. (DOI: 10.1209/0295-5075/100/67007).
7. K. Kobayashi, T. Koyama, S. Mori, Y. Horibe and S-W. Cheong, “Doping effect on ferroelectric and structural antiphase domains in YMnO_3 ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, pp. 09LE09, 2012. (DOI: 10.1143/JJAP.51.09LE09).
8. A. Hayashi, T. Matsuyama, A. Sakuda and M. Tatsumisago, “Amorphous titanium sulfide electrode for all-solid-state rechargeable lithium batteries with high

- capacity”, *Chemistry Letters*, vol. 41, pp. 886-888, 2012. (DOI: 10.1246/cl.2012.886).
9. K. Aso, A. Hayashi and M. Tatsumisago, “Synthesis of NiS-carbon fiber composites in high-boiling solvent for all-solid-state lithium secondary batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 448-453, 2012. (DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.088)
 10. M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, “Bulk-type lithium metal secondary battery with indium thin layer at interface between Li electrode and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte”, *Electrochemistry*, vol. 80, pp. 734-736, 2012. (DOI: 10.5796/electrochemistry.80.734)
 11. M. Chiku, W. Tsujiwaki, E. Higuchi and H. Inoue, “Microelectrode studies on kinetics of charge transfer at an interface of Li metal and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte”, *Electrochemistry*, vol. 80, pp. 740-742, 2012. (DOI: 10.5796/electrochemistry.80.740).
 12. K. Aso, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, “All-solid-state lithium secondary batteries using NiS-carbon fiber composite electrodes coated with $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes by pulsed laser deposition”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 686-690, 2013. (DOI:10.1021/am302164e).
 13. M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, “Electrochemical performance of all-solid-state Li/S batteries with sulfur-based composite electrodes prepared by mechanical milling at high temperature”, *Energy Technology*, vol. 1, pp. 186-192, 2013. (DOI:10.1002/ente.201200019).
 14. Masanobu Chiku, Wataru Tsujiwaki, Eiji Higuchi, Hiroshi Inoue, “Determination of the rate-determining step in the electrochemical oxidation of Li metal at the Li negative electrode/ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte interface”, *Journal of Power Sources*, in press. (DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.12.047)

(3-2) 知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)