

報告番号	甲 第 14918 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 可塑性無機固体電解質を用いた高エネルギー
一全固体電池の界面設計
(Interface Design of High Energy All-
Solid-State Batteries with Ductile
Inorganic Solid Electrolytes)

氏 名 吉川 慶佑

論 文 内 容 の 要 旨

無機固体電解質(Solid Electrolyte : SE)を用いた全固体リチウム二次電池(All-Solid-State Rechargeable Lithium Battery : SSB)は高い安全性を有し、長寿命であるといった観点から、次世代の二次電池として期待されている。SSB は車載用などの大型デバイスの電源としての実用も期待されており、その際には硫化物系材料のような高いLi⁺伝導性を有し、SSB の大型化・量産に適した製造プロセスを実現できるという利点から、可塑性に優れたSE(可塑性SE)の使用が検討されている。一方で、大型SSB を実用化の上では、高いエネルギー密度を有することも重要であり、エネルギー密度を向上させる手段の一つとして充電電位の向上が挙げられる。しかし、可塑性SE は原理的な観点から安定な電位の範囲(電位窓)が狭い傾向にあり、電位窓を越えてSSB を充放電するとSE が酸化還元分解する。特に硫化物系SE の場合は、充電過程において正極上で酸化分解するとSSB の抵抗が増大することが知られている。

この課題に対する解決策として、正極上に緩衝層を被覆することが提案されている。この緩衝層(被覆層)を正極/硫化物系SE 界面に導入すると、硫化物系SE の酸化分解が抑制されることが実験的に示されており、第一原理計算によってもそのメカニズムが説明されている。また、正極/硫化物系SE 界面では充電過程において、SE の酸化分解以外にも正極・SE 間に含まれる元素の相互拡散や、正極の構造変化などの化学変調が起こる。それらは、Li⁺伝導の低い界面層の生成や各部材の体積変化に伴う界面の接触性の低下を引き起こし、界面が高抵抗化する。被覆層はそれらの化学変調も抑制することが知られている。但し、これ

らは硫化物系 SE を用いた場合のモデルであり、他の SE を用いた場合においても同様の化学変調が生じ、被覆層がそれらを抑制する役割を担うかは明らかではない。また、硫化物系 SE を用いた SSB では高電位で充電すると被覆層そのものが劣化することで、SSB の劣化を招く可能性が指摘されている。先述したように、SSB の高エネルギー密度化を実現するには充電電位の向上が有効な手段である。この SSB に可塑性 SE を用いる場合には、高電位での被覆層の劣化要因を突き止め、それを抑制することが求められる。

本研究では、正極側の課題に着目し、可塑性 SE を用いた高エネルギー密度な SSB の実現に向けて正極/可塑性 SE 界面で生じる界面現象を調べた。本論文は 4 つの部で構成されており、以下に各部の概要を示す。

第 1 部では序論として、SSB への期待、大型 SSB を開発する上での可塑性 SE の重要性について述べている。また、SSB の高エネルギー密度化を達成する上での可塑性 SE の問題点について述べ、その解決策として正極被覆層に着目している。次いで、被覆層に関する先行研究と課題を挙げている。これらの背景を踏まえた上で、本研究の位置づけを明確にし、研究目的を述べている。

第 2 部では、酸臭化物系可塑性 SE を用いた SSB の高エネルギー密度化に向けた界面設計指針を示す。酸ハロゲン化物系 SE も可塑性 SE の一つであり、大気中の水分と反応して H₂S ガスを発生させる硫化物系 SE と比較して取り扱いが容易であるといった利点がある。しかし、酸ハロゲン化物系 SE を用いた SSB に関する報告例は少なく、正極/酸ハロゲン化物系 SE 間で生じる界面現象に関する理解は不足している。そこで、本研究では酸ハロゲン化物系 SE とパルスレーザー堆積(Pulse Laser Deposition : PLD)法によって成膜した薄膜電極を組み合わせたモデル SSB を用いた検討により、正極/Li₂OHBr 界面で生じる現象を調べた。酸ハロゲン化物系 SE には、メカノケミカル法によって容易に合成することができる Li₂OHBr を選択した。

第 2 部は 2 つの章で構成されている。第 1 章では、Li₂OHBr と薄膜電極を組み合わせた SSB の作製手法を確立することを目的とした研究を行った。はじめにサイクリックボルタンメトリー測定により Li₂OHBr の電位窓を 1.7–3.5 V (vs. Li/Li⁺)と見積もった。この結果を受けて、酸化側の電位窓を超えない 3.0 V に充放電電位を有する Fe₂(MoO₄)₃ (FMO)の薄膜を組み合わせた SSB を常温加圧により作製した。作製した SSB を 25 °C で充放電させた結果、FMO の理論容量に近い放電容量が得られた。さらに、60 サイクル後も理論容量に近い容量を維持したことから、優れたサイクル安定性が得られたと言える。以上の結果から、Li₂OHBr と薄膜電極を用いた SSB を形成する手法を確立した。

第 2 章では、前章で得られた知見を活用し、Li₂OHBr と薄膜電極・被覆層を用いた SSB を作製し、電池評価と界面分析を行うことで、正極/Li₂OHBr 界面における被覆層の役割を明らかにした。正極には、Li₂OHBr の酸化側の電位窓(~3.5 V)を超える LiCoO₂ (LCO、酸化電

位:~4.0 V)を用いた。被覆層には LCO の作動電位でも安定な非晶質 Li-P-O の薄膜を用い、これを PLD 法により LCO 薄膜上に形成した。被覆層を厚くするに従い、Li₂OHBBr の酸化分解が抑えられることを明確にした。Li₂OHBBr の酸化分解が生じても高抵抗化しなかったことから、SE の酸化分解のみが高抵抗化の要因ではない。また、Li-P-O の被覆は、Li₂OHBBr に含まれる H⁺が LCO に拡散するのを防止し、サイクル特性を向上させる機能も有する。以上から、Li-P-O 被覆層は、SE の酸化分解と元素の拡散を抑制し、高電位で充電しても安定した電池動作を実現する役割があることが明確となった。SSB の充電電位を向上させる、すなわち高エネルギー密度化を実現するには、硫化物系 SE を用いた場合と同様に、被覆層の導入が有効であると言える。

第3部では、硫化物系可塑性 SE であるアルジロダイト型 Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_xを用いた SSB の高エネルギー密度化に向けた界面設計指針を示す。アルジロダイト型 Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x は高い Li⁺伝導率(~10⁻³ S cm⁻¹)と可塑性(ヤング率: 22 GPa)を有するだけでなく、遷移金属のような高価な元素を含まず、合成が容易であることから、量産性にも優れる硫化物系 SE として注目されている。一方で、Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_xは電位窓が 1.7-2.1 V vs. Li/Li⁺と狭く、正極/SE 界面では先述したような様々な化学変調が生じるため、低抵抗な界面を構築する際に被覆層が用いられる。被覆層の中でも非晶質 Li-Nb-O は、高い Li⁺伝導率(~10⁻⁶ S cm⁻¹)を有することから、正極被覆層として広く使用されている。しかし、SE に Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_xを、正極に Li-Nb-O を被覆した LiNi_xCo_yMn_zO₂(NCM, x+y+z=1)をそれぞれ用いた SSB では、先述したように充電電位の上昇とともに被覆層が劣化することで Li-Nb-O/Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x 界面で副反応層が生じ、SSB の性能が低下することが指摘されている。先行研究では、Li-Nb-O の劣化反応について調べるために、X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure)を用いた界面分析を行っており、充電過程で Li-Nb-O の Nb L₃ 吸収端の局所構造が Li を含まない Nb₂O₅ に近づくことが示されている。これは充電過程で Li-Nb-O の Li と O が脱離することを間接的に示す結果であるが、これまでに Li-Nb-O 被覆層から Li と O が脱離する現象を直接的に観測した事例は報告されていない。

第3部は2つの章で構成されている。第1章では、充電過程における Li-Nb-O の劣化現象を直接的に観測するために、Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x と Li-Nb-O 被覆層を備えた SSB を用いたガス分析を行った。比較のために Li-Nb-O 被覆層を含まない SSB も同様に作製し、両サンプルを用いてそれぞれガス分析を行ったところ、Li-Nb-O 被覆層を含んだサンプルの方が高電位(~4.55 V)で充電した時に、より多量の O₂が検出された。これは、充電過程で Li-Nb-O から O₂が放出することを直接的に示す結果である。また、充電過程における Li-Nb-O 被覆層の組成変化を調べるために、薄膜型 SSB を用いた電気化学 XPS 測定も行った。XPS 測定からは、充電電位の上昇に伴い Li-Nb-O から Li と O が脱離する現象が直接的に観測された。以上2つの実験から、Li-Nb-O 被覆層は充電過程で Li の脱離と O₂の放出を伴う不可逆な劣化反応が生じることを突き止めた。

第2章では、Li-Nb-OのNbの一部をPで置換したLi-Nb-P-Oを被覆層として使用したSSBを作製し、前章と同様にガス分析と電気化学XPS測定を行った。先行研究では、Li-Nb-Oの代わりにLi-Nb-P-O被覆層を用いると、被覆層/Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x界面における副反応層の形成が抑制され、電池性能が向上することが報告されている。本研究で行ったガス分析とXPS測定においても、Li-Nb-P-Oを被覆層として使用すると、充電過程でLiは脱離するものの、Li-Nb-Oを使用した場合と比較してO₂の放出が抑制されることが明らかとなった。これは、被覆層/Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x界面で生じる副反応層は、O₂放出を伴う被覆層の劣化反応がトリガーとなって生成することを示す結果である。以上から、SSBの高電位での耐久性を向上させるためには、被覆層からのO₂放出を抑制することが重要であり、その一つの手段として元素置換による被覆層材料の改良が有用である可能性を見出した。

第4部では、本研究の総括を示す。結論として、電気自動車などの大型デバイスに搭載するような大型のSSBを開発するには、可塑性に優れたSE、更には正極/SE界面での副反応を抑制するための被覆層が必要不可欠である。また、SSB自体のエネルギー密度の向上も求められる。高電位でのO₂放出を伴う被覆層の劣化を抑制することは、高電位で充電してもSSBを安定的に動作させる上で重要であり、高エネルギー密度なSSBの実現に貢献する。