

| | |
|---------|-----------------------------------|
| 氏名(本籍地) | 清野 美勝 |
| 学位の種類 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 博甲第 7265 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 27 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 審査研究科 | 数理工学物質科学研究科 |
| 学位論文題目 | 全固体リチウムイオン電池用硫化物系固体電解質の高性能化に関する研究 |

| | | | |
|----|-----------|--------|--------|
| 主査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 佐々木 高義 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 目 義雄 |
| 副査 | 筑波大学准教授 | 博士(工学) | 鈴木 義和 |
| 副査 | 物質・材料研究機構 | 工学博士 | 高田 和典 |

論 文 の 要 旨

近年、自動車等の動力源としての利用を目指して、リチウムイオン電池の大型化ならびに高性能化が求められている。その中で安全性の向上が特に重要な課題となって浮上してきている。現行のリチウムイオン電池には、その高い起電力に対応するために電解質液に非水系有機溶媒が使用されているが、これらは揮発性が高く、可燃性であり、特に大型電池の場合にはその危険性が指摘されている。このような問題の解決策として不燃性の無機固体電解質の採用による全固体化電池の開発が有効と考えられて、研究が活発化してきている。しかし、全固体リチウムイオン電池の実用化までには解決すべきいくつかの大きな課題が存在している。そのひとつが無機固体電解質の低いリチウムイオン伝導率である。これまで、実用化に耐えうるイオン伝導率を目指して多くの研究が行われ、 Li_2S を原料とした硫化物系固体電解質、例えば $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (チオリシコン) や $0.4\text{LiI-}0.36\text{Li}_2\text{S-}0.24\text{P}_2\text{S}_5$ 等、が高いリチウムイオン伝導率を示すことが明らかにされてきた。これら電解質を用いることにより全固体リチウムイオン電池として動作可能であることを示した報告例はあるものの、これらの硫化物系固体電解質は電位窓が狭く、耐酸化還元性に劣るため、実用レベルの性能を有する電池として構成、作動させることはできなかった。

本論文「全固体リチウムイオン電池用硫化物系固体電解質の高性能化に関する研究」では、上記課題を解決するため、高いイオン伝導率を発生することで知られている $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質を中心に、実用化に耐えうるレベルのさらに高いイオン伝導率の実現と、これら電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の高性能化を目指した研究成果をまとめたものである。論文の構成は次のとおりである。

第 1 章 序論

第 2 章 正極に LiCoO_2 および負極にグラファイトを用いた全固体リチウムイオン電池の開発

- 第3章 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ により表面被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正極活物質を用いた全固体リチウムイオン電池の高性能化
- 第4章 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質の高イオン伝導化
- 第5章 固体 ^{31}P MAS-NMR による結晶化度の定量化手法の開発とイオン伝導率への影響の評価
- 第6章 新規 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ 系硫化物固体電解質の開発
- 第7章 総括

第1章「序論」ではリチウムイオン電池を取り巻く環境について述べ、さらに硫化物系固体電解質のこれまでの研究成果の整理とまとめを行い、解決すべき課題を明確にした。

第2章「正極に LiCoO_2 および負極にグラファイトを用いた全固体リチウムイオン電池の開発」では実用的な負極であるグラファイトを用いた全固体電池の検討を行った。これまで、負極にグラファイトと硫化物系固体電解質を用いた全固体電池に関する報告は少なかった。その理由は、どちらの活物質にも安定して使用できる高イオン伝導性電解質が未開発であったためである。本研究では伝導率が $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上と高く電位窓も広い $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物系固体電解質を用いて電池を作製し、二次電池として安定作動させることを目的に検討を行った。その結果、グラファイト負極と LiCoO_2 正極を用いた電池構成において、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物系固体電解質が単独で使用できることを実証した。

第3章「 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ により表面被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正極活物質を用いた全固体リチウムイオン電池の高性能化」では、前章で述べた固体電池の出力性能の向上を目指した研究を行った。正極材として用いた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は、Coのような希少な元素が主ではなく、Niがベースとなっているためコスト的に LiCoO_2 よりも有利であると考え選択したものである。検討の結果、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ にて表面被覆することによって、リチウムイオン欠乏層の出現を防ぎ出力特性が格段に向上することを示した。また、被覆後の焼成温度により性能が左右され、熱処理温度が 400°C よりも 300°C の方が良好な電池性能を示すことを明らかにした。これは高い焼成温度によりNiまたはCoが $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 層内に拡散することにより $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が変性するためと考察した。

第4章「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質の高イオン伝導化」では $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物系固体電解質のさらなる高イオン伝導化を試みた。酸化物系固体電解質においては粒界抵抗が高く、粒界を含めた全イオン伝導率が $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 台以下と電池材料に使用するには低い値しか示さないことが知られている。本研究では、硫化物系固体電解質にも同様な現象があるとの仮定に立ち、粒界抵抗低減によるイオン伝導率向上の検討を行った。その結果、加熱融着処理により粒界抵抗の低減と緻密化を実現することができ、 $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ というこれまでで最高レベルのイオン伝導率を示すことを明らかにした。

第5章「固体 ^{31}P MAS-NMR による結晶化度の定量化手法の開発とイオン伝導率への影響の評価」では、固体 ^{31}P MAS-NMR により $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物系固体電解質ガラスおよびガラスセラミックの結晶化度を調べた。すなわちガラスセラミック中における $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相の割合(結晶化度)を測定し、結晶化

度とイオン伝導率との相関を明らかにすることを試みた。NMR より得られたピークを各成分に分離し、フィッティングを行う際、ガラス質の残存を考慮に入れないと良好なフィッティング結果が得られないことを突き止め、熱処理を行ったガラスセラミック中に、ガラス成分が確かに存在していることを明らかにした。これらの結果を基に結晶化度を算出したところ、結晶化度とイオン伝導率との間に強い相関関係が存在することが明らかとなった。結晶化度を 100% に近づけた場合にはイオン伝導率が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超える可能性が示唆され、電解質の高イオン伝導化において熱融着に代る可能性を示すことができた。

第 6 章「新規 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ 系硫化物固体電解質の開発」では $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物系固体電解質に代わる高性能な固体電解質の開発を行った。具体的には $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 組成に Li_4SiO_4 をドーブし、さらにガラスセラミック化することで新たな結晶相が析出し、このガラスセラミックがイオン伝導率は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高い値を示し、全固体リチウムイオン電池に適用可能なものであることが明らかになった。

第 7 章「総括」は、第 2 章から第 6 章までの研究結果の概要を記し、総合的な議論を行った。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文では高いイオン伝導率を発揮することが報告されていた $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質を対象として、独自の発想に基づいて、熱処理によるガラスセラミック化と粒子融着、または結晶化度の向上というプロセスを適用することにより $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超える極めて高いイオン伝導度が得られることを明らかにし、これを用いて正極に LiCoO_2 、負極にグラファイトという市販のリチウムイオン電池と同じ構成の全固体電池を組み立て、同等の電池性能を発揮することを示した。これらの成果は全固体リチウムイオン電池の実用化に向けて重要な基礎的課題をクリアしたものであり、高く評価される。また本研究の動機は清野氏の勤務先である出光興産株式会社において原油精製過程で生成する硫黄の有効利用という企業での事業展開上の重要な命題に根差しており、その意味で社会人コースでの学位授与に適していることを付記しておく。

〔最終試験結果〕

平成 27 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。