

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士(工学)

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

清野 美勝

物質・材料工学専攻

目次

第1章 序論

| | |
|-----------------------------|----|
| 1.1. 研究背景 | 6 |
| 1.1.1 リチウムイオン電池を取り巻く環境 | 6 |
| 1.1.2 全固体リチウムイオン電池 | 10 |
| 1.1.2.1 無機固体電解質の特徴 | 10 |
| 1.1.2.2 無機固体電解質の形態 | 11 |
| 1.1.2.3 酸化物系固体電解質と硫化物系固体電解質 | 13 |
| 1.1.2.3.1 酸化物系固体電解質 | 14 |
| 1.1.2.3.2 硫化物系固体電解質 | 14 |
| 1.2 まとめ | 17 |
| 1.3 本研究の目的とその戦略 | 18 |
| 1.4 本研究の構成 | 19 |
| 1.5 参考文献 | 20 |

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

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 緒言 | 23 |
| 2.2 実験方法 | 24 |
| 2.2.1 電解質合成 | 24 |
| 2.2.2 構造および熱特性評価 | 25 |
| 2.2.2.1 XRD 測定 | 25 |
| 2.2.2.2 熱分析 | 25 |
| 2.2.3 電気化学的評価 | 25 |
| 2.2.3.1 イオン伝導率測定 | 25 |
| 2.2.3.2 CV (Cyclic Voltammetry) 評価 | 25 |
| 2.2.4 電池性能評価 | 25 |
| 2.3 結果と考察 | 28 |
| 2.3.1 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質の合成 | 28 |
| 2.3.2 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックを用いた電池の作製と評価 | 31 |
| 2.4 まとめ | 35 |
| 2.5 参考文献 | 35 |

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

| | |
|----------------------------------|----|
| 3.1 緒言 | 38 |
| 3.2 実験方法 | 39 |
| 3.2.1 正極活物質表面の被覆方法 ²⁾ | 39 |
| 3.2.2 電解質合成 | 40 |
| 3.2.3 SEM 観察および EDS 元素マッピング | 41 |

| | | |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.4 | XPS 測定..... | 41 |
| 3.2.5 | 電池性能評価..... | 41 |
| 3.3 | 結果と考察..... | 41 |
| 3.3.1 | 表面被覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた電池の性能評価..... | 41 |
| 3.4 | まとめ..... | 48 |
| 3.5 | 参考文献..... | 48 |
| | | |
| 第 4 章 | $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質の高イオン伝導化 | |
| 4.1 | 緒言..... | 51 |
| 4.2 | 実験方法..... | 52 |
| 4.2.1 | 電解質合成..... | 52 |
| 4.2.2 | 構造および熱特性評価..... | 52 |
| 4.2.2.1 | XRD 測定..... | 52 |
| 4.2.2.2 | 熱分析..... | 52 |
| 4.2.2.3 | 試料の微細形状・組織観察..... | 52 |
| 4.2.3 | 電気化学的評価..... | 52 |
| 4.2.4 | 電池性能評価..... | 52 |
| 4.2.5 | イオン伝導率測定..... | 52 |
| 4.2.5.1 | 測定用試料ペレットの作製方法..... | 52 |
| 4.2.5.2 | 電解液のイオン伝導率評価..... | 53 |
| 4.3 | 結果と考察..... | 54 |
| 4.3.1 | $70\text{Li}_2\text{S-30P}_2\text{S}_5$ 固体電解質のイオン伝導率測定および電気化学的評価..... | 54 |
| 4.3.2 | 融着した $70\text{Li}_2\text{S-30P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックを用いた電池性能評価..... | 59 |
| 4.4 | まとめ..... | 61 |
| 4.5 | 参考文献..... | 61 |
| | | |
| 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 | |
| 5.1 | 緒言..... | 64 |
| 5.2 | 実験方法..... | 65 |
| 5.2.1 | 電解質の合成..... | 65 |
| 5.2.2 | XRD 測定..... | 65 |
| 5.2.3 | イオン伝導率測定..... | 65 |
| 5.2.4 | ^{31}P MAS-NMR 測定・評価..... | 65 |
| 5.3 | 結果と考察..... | 65 |
| 5.3.1 | 熱処理条件とイオン伝導率の関係..... | 65 |
| 5.3.2 | $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラスおよびガラスセラミックのピークプロファイルの決定..... | 67 |
| 5.3.3 | $70\text{Li}_2\text{S-30P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの構造評価および結晶化度とイオン伝導率の関係..... | 73 |
| 5.4 | まとめ..... | 75 |
| 5.5 | 参考文献..... | 75 |
| | | |
| 第 6 章 | 新規 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-X}$ 系硫化物固体電解質の開発 | |
| 6.1 | 緒言..... | 78 |
| 6.2 | 実験方法..... | 79 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.2.1 | 原料合成 | 79 |
| 6.2.2 | 電解質合成 | 79 |
| 6.2.3 | 相同定ならびに熱分析 | 79 |
| 6.2.4 | 電気化学的評価 | 79 |
| 6.2.5 | 電池性能評価 | 79 |
| 6.3 | 結果と考察 | 79 |
| 6.3.1 | $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の合成 | 79 |
| 6.3.2 | $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ のイオン伝導率測定と電気化学的安定性評価 | 82 |
| 6.3.3 | $95(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ を用いた電池性能評価 | 85 |
| 6.4 | まとめ | 85 |
| 6.5 | 参考文献 | 85 |

第7章 総括

| | | |
|-----|----------|----|
| 7.1 | 総括 | 87 |
|-----|----------|----|

Appendix

| | | |
|-----|-----------------------|----|
| A.1 | 発表論文リスト（国際学術雑誌） | 91 |
| A.2 | 国内学会誌寄稿リスト | 91 |
| A.3 | 国際学会発表 | 91 |
| A.4 | 国内学会発表 | 92 |

第 1 章

序論

第1章

序論

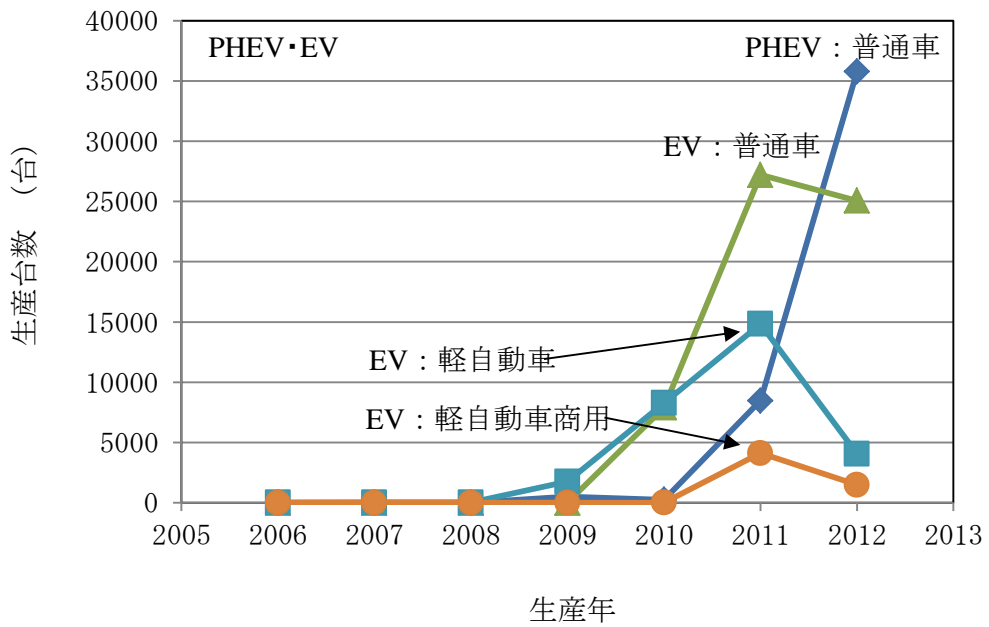
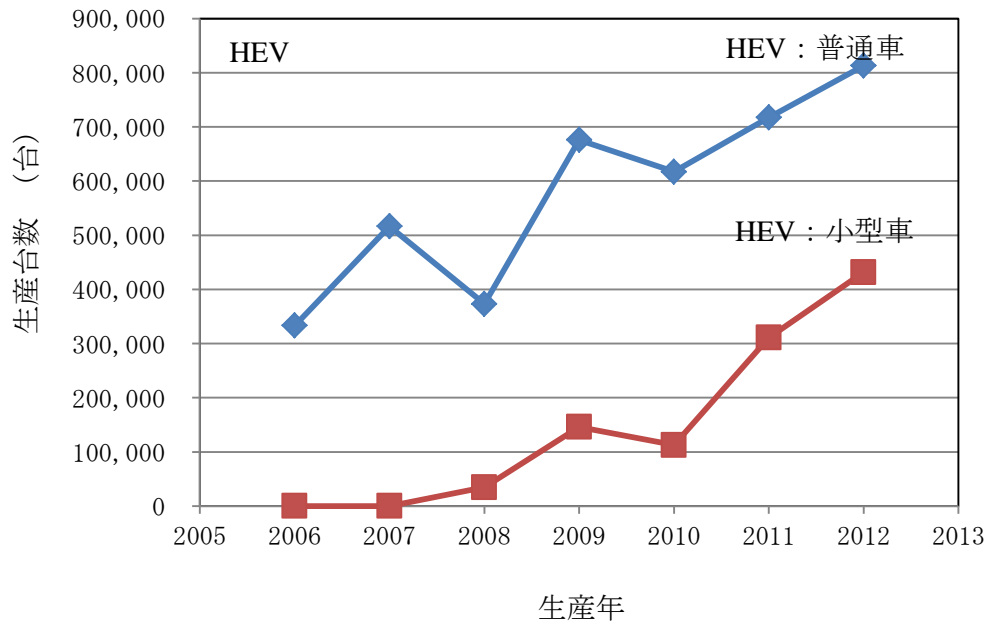
1.1. 研究背景

1.1.1 リチウムイオン電池を取り巻く環境

昨今の世界的な地球環境の保全意識の高まりから、CO₂の排出削減による地球温暖化対策が注目されるようになった。1997年に開催された地球温暖化防止京都会議(COP3)において採択された京都議定書が2005年に発効し、これに対して政府はCO₂の6%削減(1990年対比)を達成するための対策をまとめた「京都議定書目標達成計画」を作成した。この中には、産業、民生、運輸等の各部門のCO₂削減の達成目標が記されている。現状、運輸部門におけるCO₂排出量は全体の20%を占め、さらにその中の90%が自動車から排出されていることから、この目標を達成するためには運輸部門におけるCO₂の削減が非常に重要であるといえる。^{1,2)}このような自動車に対する要求に対して、各自動車メーカーはCO₂排出削減のため、燃費向上技術の開発の努力を続け、エンジン性能の向上やその制御技術、空気抵抗の低減、車両の軽量化などを行ってきた。これらの努力の甲斐があって、自動車の燃費は年々向上し現在の乗用車の平均燃費は21.6 km L⁻¹となり、2015年度の燃費基準レベル(17.5 km L⁻¹)を大きく上回る結果となった。²⁾

自動車メーカーは上記燃費問題の技術的対策として、環境負荷の低い次世代自動車であるハイブリット自動車(HEV)やプラグインハイブリット自動車(PHEV)、電気自動車(EV)などの燃費の良い自動車の開発も進めている。このような自動車以外にも燃料電池車(FCV)、天然ガス自動車などの開発も行われている。

一方、原油価格および燃料(ガソリン等)価格の高騰によっても自動車に対するさらなる高燃費化の要望が高まっており、HEV、PHEVやEVなどの存在感が高まっている。この中でも特に、HEVは既に世の中に浸透しており、町中でもよく見かけるようになった。図1.1にはこれまでのHEVやPHEV、EVの生産台数の推移のまとめを記す。これからもわかるようにHEVなどの次世代自動車がここ数年で大きく伸びていることがわかる。ただし、エンジンのみを搭載した自動車の生産台数と比較するとまだ少なく、2%程度である。



1.1 HEV, PHEV, EV 自動車の生産台数推移³⁾

経済産業省では上記次世代自動車の 2020 年および 2030 年における普及見通しを以下のように作成している。⁴⁾

表 1.1 各自動車の普及予測⁴⁾

| 車種 | | 2020 年 | 2030 年 |
|------------------|------------------|-----------|-----------|
| 従来車 | | 80 % 以上 | 60 ~ 70 % |
| 次世代自動車 | | 20 % 未満 | 30 ~ 40 % |
| 次世代 自動車 内訳 | HEV 車 | 10 ~ 15 % | 20 ~ 30 % |
| | EV 自動車 PHEV 車 | 5 ~ 10 % | 10 ~ 20 % |
| | 燃料電池車 | 僅か | 1 % |
| | クリーンディーゼル車 | 僅か | ~5 % |

日本国内において 2020 年には次世代自動車の生産台数が内燃車と対比しおよそ 20 % まで増加し、2030 年までにはその比率が 30 ~ 40 % 程度まで上昇すると予想している。すなわち町中を走行する乗用車の約 1/3 ~ 1/2 が次世代自動車になる時代が近づいていることになる。

例えば HEV や PHEV はエンジンとモーターが、EV にはモーターのみが搭載され、さらにモーターを駆動するための電池が合わせて搭載されている。このような自動車には、大型の電池が搭載され運用されているが、さらなる燃費の向上を求め、高性能リチウムイオン電池の搭載が検討されている。現行の HEV にはニッケル水素電池が一般的に使用されているが、この電池には水溶液系の電解質が使用され、作動電圧は 1.2 V 程度である。水は 1.23 V で電気分解を起こすため、水溶液系の電解質を用いる場合、熱力学的にはこの電圧を超える起電力を発生する電池を構成することはできない。一方、リチウムイオン電池の作動電圧は 3.7 V であり、ニッケル水素電池のおよそ 3 倍である。このことから、ニッケル水素電池に比べリチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有し、同じエネルギーを得る場合、それだけ小型・軽量化が可能になり、燃費向上に貢献できることになる。このような特質から、より高性能なリチウムイオン電池に大きな期待がもたれるようになった。

図 1.2 には各電池の総生産量の推移を示した。⁵⁾ 実用化されて以来、リチウムイオン電池の生産個数は増え続け、2008 年には 130 万個に達した。生産量が低下している年はリーマンショックや東日本大震災の影響によると考えられる。

リチウムイオン電池は、今日の基本となる構成の電池が 1985 年に吉野(旭化成)らによって開発され、1991 年に旭化成とソニーから実用化された。⁶⁾ 図 1.3 と図 1.4 にリチウムイオン電池の作動原理と反応式を示した。

リチウムイオン電池は 3.7 V という高い作動電圧を発生するためコバルト酸リチウム等高い酸化還元電位を持つ酸化物系正極活物質とグラファイト等の低い酸化還元電位を持つ黒鉛系の負極活物質で構成されている。このような活物質を使用するために電解質にはエチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどの有機溶媒が用いられている。これら有機溶媒の採用により水の分解電圧の制限をなくし、リチウムイオン電池ではニッケル水素電池の 3 倍以上の高いエネルギーを発生する。このような高性能なリチウムイオン電池は、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ、モバイルパーソナルコンピューターなどに多く利用され、実用化からおおよそ 20 年、我々の生活においてなくてはならない存在となった。

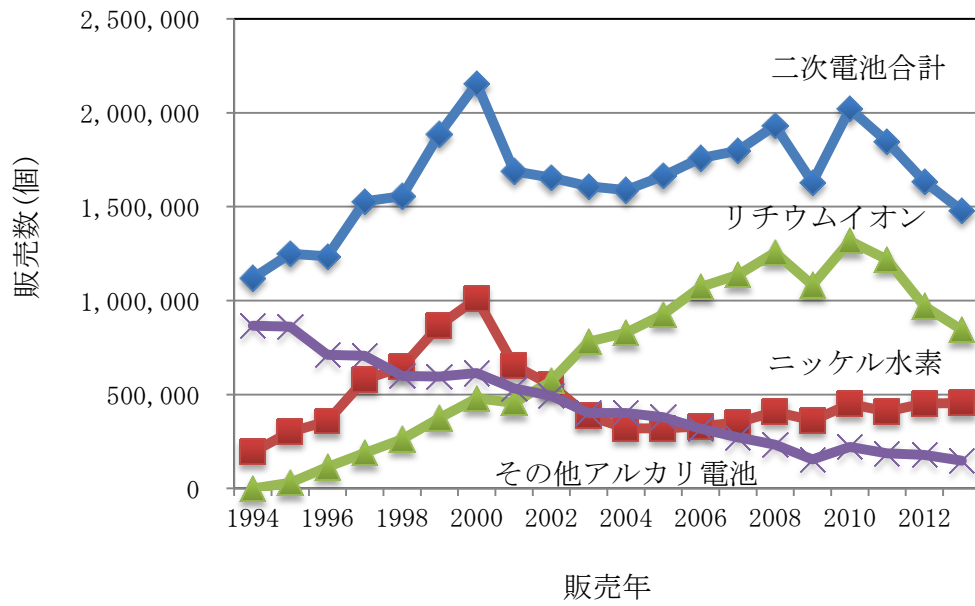


図 1.2 国内における電池の販売数推移⁶⁾

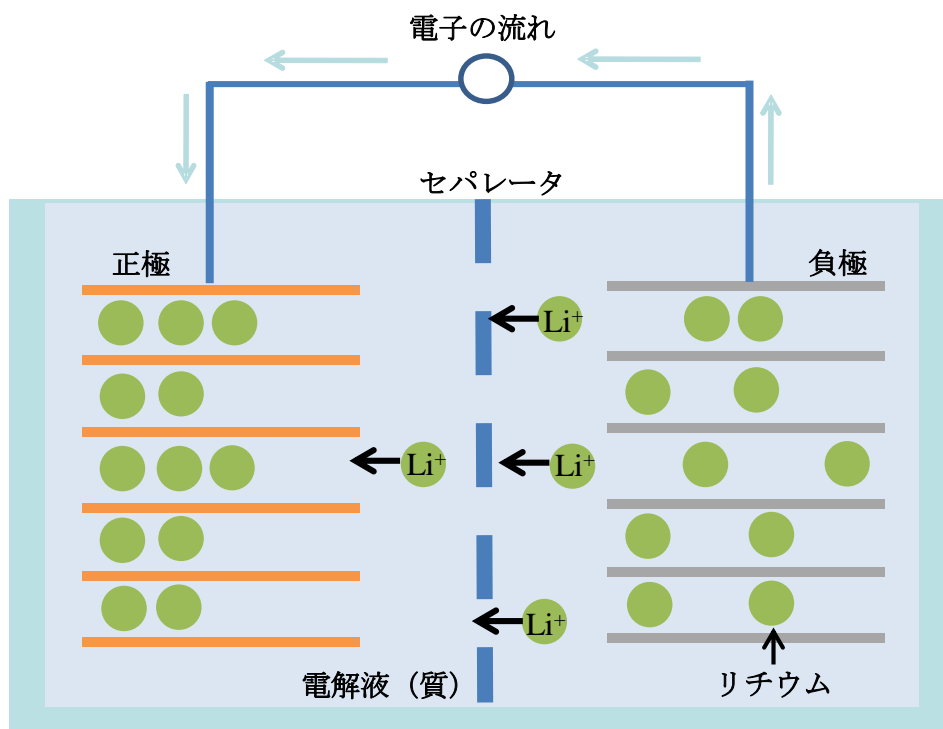


図 1.3 リチウムイオン電池の作動原理

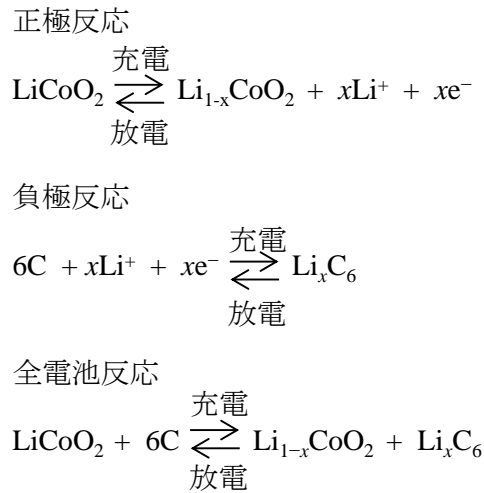


図 1.4 リチウムイオン電池における反応式

このようなリチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有する電池系である半面、電解質として揮発しやすく燃えやすい非水系有機電解液が使用されていることから容易にその危険性が推測でき、そのためリチウムイオン電池の安全性の担保は極めて重要な課題となっている。現在、安全確保のための技術開発が精力的に行われ、開発当初に比べるとリチウムイオン電池の安全性は飛躍的に高まってきているが、今後、車載用の大型電池を考えると更なる安全性の改善、向上、確保が必要になる。このような状況下、安全性を確保するため、燃えにくい無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池は上記の問題を抜本的に解決できる方法であると考えられ、その必要性は日増しに大きくなっている。

1.1.2 全固体リチウムイオン電池

1.1.2.1 無機固体電解質の特徴

無機固体電解質は燃えにくく、固体であるため、これら電解質を用いた電池では液漏れや、電解質(液)の蒸発、分解そしてこれに続く発火、爆発といった危険性は大きく低下すると考えられている。リチウムイオン電池は正極、負極上でリチウムイオンが電気化学反応を起こし、リチウムイオンがロッキングチェアのように正極と負極の間を行ったり来たりすることによって二次電池として作動する。すなわち電解質中ではリチウムイオンだけが移動すればよいことになる。しかし、現行電池の有機溶媒電解質中では、有機溶媒分子やアニオンなども可動種である。そのため、これらが正極または負極上で本来の電池反応以外の反応(副反応)を引き起こし、電池性能に悪影響を与えることが知られている。たとえば充放電の繰り返しにともなう容量や出力特性の低下、自己放電等である。一方、無機の固体電解質についてはこのような現象は起こらない。つまり、カチオンであるリチウムイオンの対アニオンである、酸化物イオンや硫化物イオンはホスト骨格を形成するため、アニオンの移動が無い。すなわちリチウムイオンのみが移動するシングルイオン伝導体である。このため副反応は起きにくく、無機固体電解質を用いた全固体電池は安全かつ信頼性の高い電池である

ということになる。

表-1.2 現行のリチウムイオン電池と全固体リチウムイオン電池の特徴比較

| | 現行リチウムイオン電池 | 全固体リチウムイオン電池 |
|-----|-----------------------------------------|---------------------------|
| 電解質 | 非水（有機溶媒）電解質 ・拡散種：リチウムイオン、アニオン、溶媒分子 | 無機固体電解質 ・拡散種：リチウムイオンのみ |
| 特徴 | 高エネルギー密度、高出力密度 高いイオン伝導率、活物質/電解質接触面積大 | 高い信頼性、高い安全性 |

1.1.2.2 無機固体電解質の形態

無機固体電解質の形態については非晶質系と結晶質系及びガラスセラミック系と大きく三種類に分類できる。以下に各形態についてその特徴を記す。

①非晶質(ガラス)系

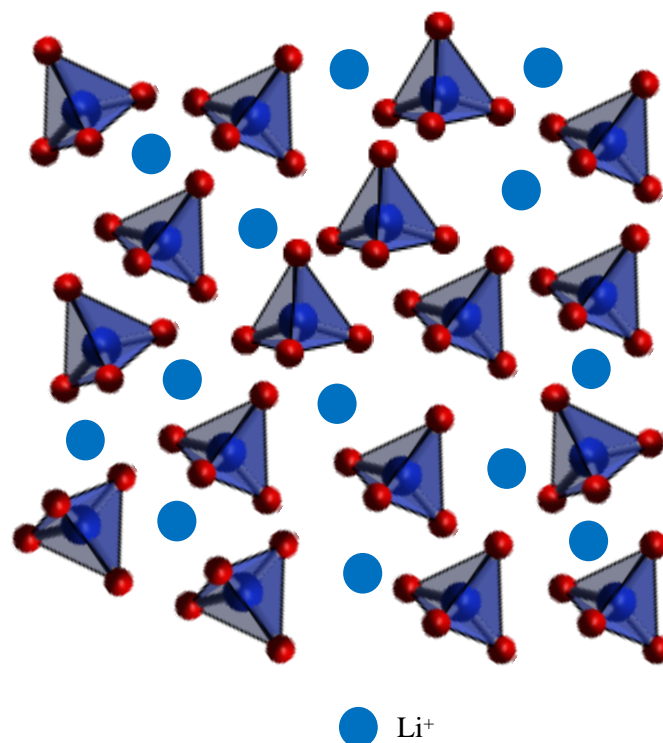


図 1.5 非晶質（ガラス）系リチウムイオン伝導体のイメージ

ガラスは秩序だった構造をとっていないため、一般的に結晶構造に比べ疎な構造をとる。よって空隙が多く、リチウムイオンが移動しやすくなりイオン伝導性が高くなる。図 1.5 に非晶質系リチウムイオン伝導体のイメージを示した。

伝導率(σ)は、式 1.1 で示される。

$$\sigma=en\mu \quad (\text{式 1.1})$$

ここで e は電気素量(1.6×10^{-19} クーロン)を表し、 n は単位体積中のキャリア数、すなわちキャリア濃度を、 μ は電場印加時に、キャリアがどれくらい動きやすいかを示す指標、すなわち移動度を表している。この式からわかるように、電解質のイオン伝導率は n と μ の大きさに直接依存する。非晶質系リチウムイオン伝導体におけるさらなるイオン伝導率向上のためには、一次構造の設計も重要であるが、いかに構造中のキャリア濃度を上げるか、すなわち非晶質の状態ですべて単位体積中にリチウムイオンをできるだけ多く導入するかが重要な課題となる。

②結晶質系

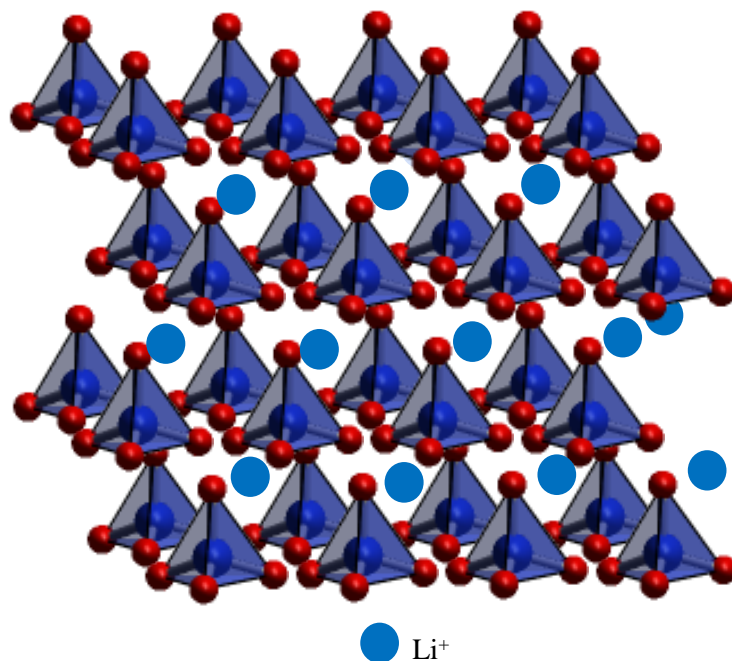


図 1.6 結晶質系リチウムイオン伝導体のイメージ

結晶性の無機固体電解質にはある化学組成において構成される結晶構造がリチウムイオン伝導に対して都合のよい場合があり、非常に高い伝導率が得られるが、そのような構造をとる化学組成を見いだすことは困難である。これまでに報告された材料でも、酸化物系固体電解質では NASICON 型やペロブスカイト型、硫化物固体電解質系でもチオリシコン系といった数種類の系のみであり多くはない。非晶質系ではリチウムイオン濃度を如何に上げるかが高イオン伝導性を持つ固体電解質を開発する際の課題であるが、結晶性の固体電解質を開発する場合は高いリチウムイオン伝導を示すような構造を如何に設計し、合成するかが最大の課題である。そのような構造を見いだすことができれば、固体電池の実用化につながるような高いイオン伝導率を発現すると考えられる。図 1.6 に結晶系リチウムイオン固体電解質のイメージを示した。

③ガラスセラミック系

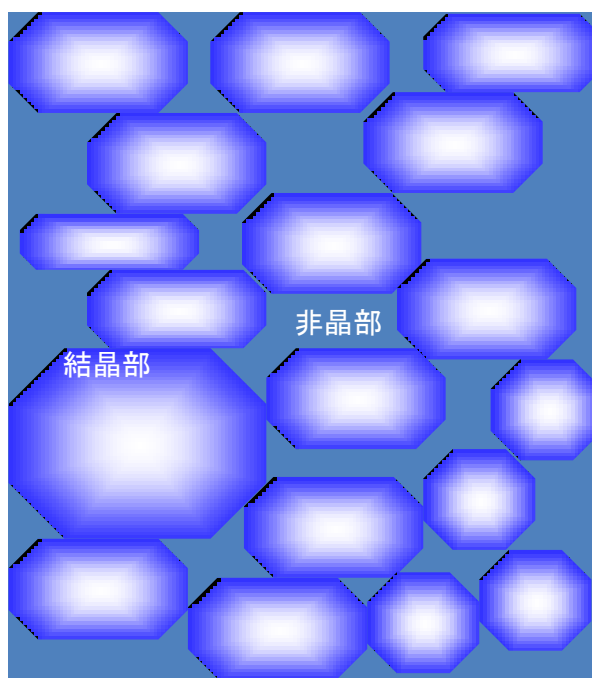


図 1.7 ガラスセラミックリチウムイオン伝導体のイメージ

図 1.7 にガラスセラミックリチウムイオン伝導体のイメージ図を示した。ガラスセラミック系固体電解質の特徴は、まず熔融急冷法やメカニカルミリング法などを用いてガラスを合成し、これに熱処理を行い、一部結晶相を析出させることにより、高いイオン伝導率を持つガラスセラミックを得る点である。上記のような結晶相を見出すことが、ガラスセラミック系固体電解質の課題となる。

1.1.2.3 酸化物系固体電解質と硫化物系固体電解質

無機固体電解質には、ホスト骨格を構成するアニオンが酸素である酸化物系固体電解質と硫黄からなる硫化物系固体電解質があり、さらにこの他に少数であるが窒素からなる窒化物系やヨウ化物系固体電解質等がある。ここでは特に酸化物系と硫化物系について記す。

無機固体電解質における大きな課題の一つはイオン伝導率の低さにあった。以下に、この課題解決に関するこれまでの研究・開発の流れについて整理する。

1.1.2.3.1 酸化物系固体電解質

酸化物系固体電解質の利点として、硫化物系固体電解質にくらべると取扱いが容易であることがあげられる。大気中で電解質を取り扱っても何ら変化せず、露点環境を高度に制御したグローブボックスなどの特別な実験環境を必要としない。

代表的な酸化物系固体電解質として NASICON 構造を有する $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ⁷⁾ とペロブスカイト型構造を有する $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ ⁸⁾ があり、これら酸化物系固体電解質は高いリチウムイオン伝導性を示す結晶性の固体電解質としてよく知られている。しかし、酸化物系の固体電解質は粒界抵抗が大きく、電池材料としての使用にあたっては焼結することによって粒界抵抗を低減させる必要がある。このような処理により $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ は $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ の場合も $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という比較的高いイオン伝導率を示すようになるが、粒界抵抗の影響を含んだこれらの値は、バルクのイオン伝導率の半分以下にとどまる。このことから酸化物固体電解質の粒界抵抗の影響が大きいことがわかる。

この他に $14\text{Li}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{TiO}_2 \cdot 39\text{P}_2\text{O}_5$ の組成を持つガラスを熔融急冷法により合成し、その後上記電解質と同様に熱処理を施し、焼成およびガラスセラミック化することによってトータルで $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (室温) という高いイオン伝導率を達成できることが報告されている。⁹⁾

これら電解質には粒界抵抗のほかに耐還元性にも課題がある。酸化物系固体電解質の還元電位は $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ の場合、リチウム基準でおよそ 2.5 V、 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ の場合ではおよそ 1.7 V となる。これにより、上記の固体電解質を用い、リチウムイオン電池を作製する際に、負極には還元力のさほど高くない、つまり電位の高い材料を用いる必要がある。そのため例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を負極として電池を作製した例などが報告されている。¹⁰⁾

最近、活発に研究されているガーネット型 ($\text{Li}_3\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M=Ta,Nb)) 電解質は、¹¹⁻¹⁸⁾ 上記物質に比べ耐還元性が改善されリチウム金属にも安定であるとされている。伝導率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高い値が報告されており、今後リチウムイオン電池の材料として有望な物質と考えられる。

非晶系の酸化物系固体電解質としては $\text{LIPON}(\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46})$ ^{19,20)} がある。この材料は Li_3PO_4 を窒素雰囲気下でスパッタリングして酸素の一部を窒素に置換することで合成される。結晶質の Li_3PO_4 はほとんどリチウムイオン伝導性を示さないが、上記のような方法で非晶質化し、さらに窒素を導入することで $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示すようになる。 LIPON は主に薄膜電池用の電解質として使われ、多くの研究がなされているが、電池としては容量が小さいためその利用範囲は限られている。

1.1.2.3.2 硫化物系固体電解質

硫化物イオンは酸化物イオンに比べ分極率が大きく、リチウムイオンを捕捉する作用が小さいことから、酸化物に比べ高いイオン伝導性を示すとされている。実際に非晶質(ガラス)系では酸化物系よりも硫化物系の方が高いイオン伝導率を示す。²⁰⁾

① 非晶質(ガラス)系硫化物固体電解質

1980 年代にイオン伝導性の向上を目指して、酸化物系固体電解質の酸素をより分極率の高い硫黄に置換する研究が活発に行われるようになった。これにより、イオン伝導率が 2 桁以上も向上し、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 台を示す高いイオン伝導性の固体電解質が現れるようになった。たとえば $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系固体電解質²¹⁾ は室温で $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ を示すが、酸素を硫黄に置換した $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系固体電解質では

$10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ までイオン伝導率が向上する。これらの他にも $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ 、²²⁾ $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ 、²³⁾ $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ ²⁴⁾などの系が研究されている。硫化物系固体電解質は、還元されにくいことや遷移金属元素を含まない、電解質自体が柔らかいといった特徴があり、さらに電解質粒子間の抵抗(粒界抵抗)が小さく、酸化物系固体電解質のように焼結過程を経ず、粉末を単に圧粉成形するのみでトータルで高いイオン伝導率を発現させることができるところが利点である。

表 1.3 各種電解質ガラスのイオン伝導率

| 組成 | イオン伝導率 (25 °C, $\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) | 参考文献 |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------|
| 0.67Li ₂ S-0.33B ₂ S ₃ | 0.22 | 25 |
| 0.66Li ₂ S-0.33P ₂ S ₅ | 0.1 | 22 |
| 0.45LiI-0.37Li ₂ S-0.18P ₂ S ₅ | 0.5 | 22 |
| 0.44LiI-0.30Li ₂ S-0.26B ₂ S ₃ | 1.7 | 23 |
| 0.30LiBr-0.35Li ₂ S-0.35SiS ₂ | 0.32 | 26 |
| 0.30LiI-0.42Li ₂ S-0.28SiS ₂ | 0.82 | 27 |
| 0.40LiI-0.36Li ₂ S-0.24SiS ₂ | 1.8 | 28 |

しかしながら固体電池の実用化を図るためにはさらなるイオン伝導率の向上が必須であり、このような背景から硫化物系固体電解質のイオン伝導率向上に関する研究が盛んに行われてきた。それらの研究の中でヨウ化リチウムや臭化リチウムを前記硫化物ガラス組成に添加することによる伝導率向上の試みがなされ、その結果イオン伝導率は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台に達する非常に高い値に達した。^{23,28)} 表 1.3 にこれまでに報告された固体電解質ガラスにおけるイオン伝導率とその組成をまとめた。ヨウ素の導入により非常に高いイオン伝導率が得られることは表より明らかであるが、ヨウ化物は酸化電位がリチウム基準で 2.9 V と低く、リチウムイオン電池の電解質に用いるには限界があった。そこで、ハロゲン化リチウムの代わりにオルトオキソ酸リチウム(Li_3PO_4 、²⁹⁾ Li_4SiO_4 ³⁰⁾ 等)を添加することによりイオン伝導率の向上を試みた例が報告されている。例えば 0.4SiS₂-0.6Li₂S の組成においては Li_3PO_4 を添加した結果、イオン伝導率は室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超え、電位窓も 5 V vs Li / Li⁺ 以上と広く、電気化学的にも安定な硫化物ガラスが得られている。

② 結晶質硫化物固体電解質

ガラス電解質に比べて結晶質のリチウムイオン伝導性硫化物固体電解質は Li_3PS_4 、³¹⁾ Li_4SiS_4 ³²⁾ 等ごく少数しか報告されておらず、それらのイオン伝導率は $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 以下という低い値しかえられなかった。このような状況の中で最近菅野らはチオリシコン(thio-LISICON(Lithium Super Ionic Conductor))と呼ばれる一群の硫化物系無機固体電解質を見出し、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ の組成を持つ結晶性固体電解質が $2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という極めて高いイオン伝導性と優れた電気化学的安定性を持つことを報告している。³³⁾

最近では、上記と同じ元素から構成される新しい結晶系($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)が釜谷らにより見いだされ、

その伝導率は $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超え、これまでにない高いイオン伝導性を示す硫化物系固体電解質として注目されている。³⁴⁾

③ ガラスセラミック系硫化物固体電解質

辰巳砂らの研究グループは P_2S_5 と Li_2S からガラスおよびガラスセラミックを合成し種々検討を行っている。ガラスセラミックのベースとなるガラスはメカニカルミリング法を用いて合成されている。本法は遊星型ボールミルを用いて、反応と粉砕が同時に行われる方法であり（図 1.8）、得られたガラスはすでに微粉化されているといった利点がある。

辰巳砂らはこの手法を用いた検討の中で Li_2S と P_2S_5 を原料比 80:20 (mol) の割合で混合して得られたガラスを所定の温度で熱処理を行い、 $7.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という高いイオン伝導率を示すガラスセラミックを得た。³⁵⁾ これは、熱処理を施すことにより、菅野らによって報告された高イオン伝導性結晶体である thio-LISICON リージョン II 相と同じ構造を持つ結晶相がガラスセラミック中に析出するためと考えられている。³⁵⁾

辰巳砂らは $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ のその他の組成においても同様のプロセスにより、比較的高いイオン伝導率を有するガラスセラミックを得ている。イオン伝導率と活性化エネルギー (E_a)、析出する結晶相を、以下の表 1.4 にまとめた。

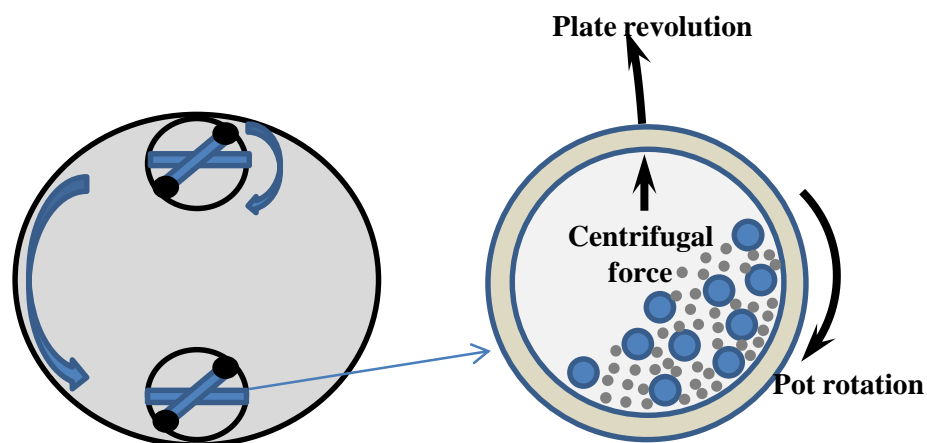


図 1.8 遊星ボールミルの概念図

表 1.4 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系におけるイオン伝導率と活性化エネルギー (E_a) および結晶相

| 組成 (mol%) | | イオン伝導率 (25 °C, S cm^{-1}) | 活性化エネルギー (E_a , kJ mol^{-1}) | 結晶相 |
|-----------------------|------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Li_2S | P_2S_5 | | | |
| 67 | 33 | 2.7×10^{-5} | 31 | $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ³⁶⁾ |
| 70 | 30 | 3.2×10^{-3} | 12 | $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ³⁷⁾ |
| 75 | 25 | 3.2×10^{-4} | 35 | Thio-LISICON-III ³⁵⁾ |
| 80 | 20 | 7.2×10^{-4} | 30 | Thio-LISICON-II ³⁵⁾ |

各組成で析出する結晶相は異なっており、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ では thio-LISICON リージョン III 相が析出する。一方、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 70 : 30$ では新規な結晶構造を持つ相が析出し、高いイオン伝導率を発現する。³⁷⁾本組成の安定相は同等組成での固相合成法によりえられるが、そのイオン伝導率は極端に低く $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 台である。本系において高いイオン伝導率を維持するためには安定相の析出を押さえ準安定相のみを析出させることが重要である。

この他の実用レベルの伝導率を発現させる試みとして、例えば、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 組成に GeS_2 等の硫化物を少量添加することにより、 $5.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という高い伝導率が得られている。³⁸⁾また、 P_2S_5 組成の一部を P_2O_5 のような酸化物で置換すると、高いイオン伝導率と電気化学的安定性が実現できることが報告されている。³⁹⁾

硫化物系固体電解質の原料として広く Li_2S や P_2S_5 等が使用されているが、その原料となる硫黄は石油精製の過程で大量に副生される。これを無益に処分せず有効に活用されれば地球環境問題の解決に対して大きく貢献できると考えられる。また、このような硫黄をそのまま電解質製造に使用できれば、より簡単な電解質製造プロセスになると考えられる。

そこで、上記課題を解決しようとした研究が行われている。すなわち出発原料である P_2S_5 の代わりに、単体のリンと硫黄を用い電解質を合成する試みである。まず、 P_2S_5 と同じ組成になるようにリンと硫黄を混合しメカニカルミリング法により P_2S_5 を合成し、続いて Li_2S を投入し、同様に反応させて電解質ガラスを合成する。そのガラスのイオン伝導率は $2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 前後であった。次にこの試料に熱処理をすると P_2S_5 を原料として用いた場合と同様に、高イオン伝導性の結晶相が析出する。しかし、そのイオン伝導率は P_2S_5 を原料として用いた場合の $7.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ に対して、 $3.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という値にとどまった。^{40,41)} これはこの方法で合成した電解質は単体の硫黄と単体のリンを出発原料としているため、未反応の硫黄が残存したためと考えられる。

1.2 まとめ

リチウムイオン電池を取り巻く環境と固体電解質の特徴やこれまでの研究開発経緯について述べた。固体電解質の実用化に関する最大の課題はイオン伝導率の低さに有り、その向上がこれまでの主たる研究対象であった。様々な努力により最近ではこの課題も解決されつつあるが、実用化に繋がる高いイオン伝導率にはまだ到達していない。それでも硫化物固体電解質は、粉体の柔らかさからくる界面の接合が形成しやすいこと、さらにその電気化学的安定性の高さから、多くの固体電解質の中で次世代電池の材料として最も有力な候補であることは間違いない。

1.3 本研究の目的とその戦略

本研究では、全固体リチウムイオン電池の実用化を目指して、硫化物系固体電解質の高性能化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検討した。具体的な戦略は以下の通りである。

まず初めに高いイオン伝導性を示す $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質を用いた電池の構成とその性能を検討し、課題の抽出を行った。次にその検討結果を基に、正極活物質と硫化物系固体電解質の界面に注目して電池の高性能化を検討した。具体的には正極活物質表面を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆することによって性能向上を試みた。

続いてもう一つの課題である硫化物系固体電解質の高イオン伝導化を達成するため、粒界抵抗に着目し、これを低減することにより高いイオン伝導率の発現を検討した。

さらに $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質中の準安定相のイオン伝導率に対する寄与を明確にするため固体 ^{31}P MAS-NMR を用いて、結晶化度と伝導率との関係を明らかにし、今後の開発の方向性を明確にした。

最後に、上記電解質合成で原料とした P_2S_5 の代わりに B_2S_3 を用いた新規固体電解質の開発を検討した。 Li_2S と B_2S_3 の他に第三成分を添加することにより高いイオン伝導率を発揮する電解質の開発を試みた。

1.4 本研究の構成

本研究は7章から構成される。以下に各章の概要を記す。

第1章

「序論」ではリチウムイオン電池を取り巻く環境や、これまで報告されている研究結果を整理した。また、本研究の目的および戦略を示した。

第2章

高イオン伝導性硫化物固体電解質である $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの合成と LiCoO_2 正極活物質を用いた電池を作製し、電池性能の検討を行った。

第3章

固体電池性能をさらに向上させるため、正極活物質を表面被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた電池を作製し、前章で検討した固体電池の性能向上を検討した。

第4章

電池性能向上をさせるため、粒界抵抗に注目しこれを低減することにより高イオン伝導化を検討した。

第5章

固体 ^{31}P MAS-NMR による $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック中の結晶化度を定量化する手法を開発するとともに、これを用いて結晶化度とイオン伝導率との関係を明らかにし、今後の電解質開発の方向性を示した。

第6章

$\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ に第三成分である Li_4SiO_4 を添加することにより高イオン伝導化を試み、新規 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ 系硫化物固体電解質を開発した。

第7章

「総括」では第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。

1.5 参考文献

- 1) 一般社団法人自動車工業会 環境に関する自工会の取り組みから
<http://www.jama.or.jp/eco/wrestle/index.html>
- 2) 一般社団法人自動車工業会 CO₂削減に取り組む自動車産業から
http://www.jama.or.jp/eco/wrestle/pdf/co2_reduction.pdf
- 3) 一般社団法人次世代自動車振興センター 電気自動車生産台数より
<http://www.cev-pc.or.jp/tokei/hanbai.html>
- 4) 経済産業省 次世代自動車の普及の現状と動向
http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/11609b02_02j.pdf
- 5) 一般社団法人電池工業会 二次電池販売数量長期推移（経済産業省機械統計）より
<http://www.baj.or.jp/statistics/06.html>
- 6) 吉野ら 特許 1989293 号
- 7) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 590 (1989).
- 8) O. Bohnke, C. Bohnke, J. L. Fourquet, *Solid State Ionics*, **91**, 21 (1996).
- 9) J. Fu, *Solid State Ionics*, **96**, 195 (1997).
- 10) P. Birke, F. Salam, S. Döring, W. Weppner, *Solid State Ionics*, **118**, 149 (1999).
- 11) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778 (2007).
- 12) V. Thangadurai, W. Weppner, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 107 (2005).
- 13) V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Power Sources*, **142**, 339 (2005).
- 14) V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 411 (2005).
- 15) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A90 (2008).
- 16) J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2046 (2009).
- 17) S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, *J. Power Sources*, **196**, 3342 (2011).
- 18) Y. Li, J. -T. Han, C. -A. Wang, H. Xie, J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.*, **22**, 15357 (2012).
- 19) J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, Yu. Xiaohua, *Solid State Ionics*, **70–71**, 619 (1994).
- 20) J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *J. Power Sources*, **43–44**, 103 (1993).
- 21) 南 努 科学と工業, 76 303 (2002)
- 22) R. Mercier, J. -P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics*, **5**, 663 (1981).
- 23) H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 189 (1983).
- 24) B. Barrau, M. Ribes, *Solid State Ionics*, **3–4**, 317 (1986).
- 25) M. Menetrier, A. Hojiaji, C. Estournes, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **48**, 325 (1991).
- 26) S. Sahami, S. W. Shea, J. H. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 985 (1985).
- 27) A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Ionics*, **18–19**, 351 (1986).
- 28) J. H. Kennedy, Y. Yang, *J. Solid State Chem.*, **69**, 252 (1987).
- 29) S. Kondo, K. Takada, Y. Yamanura, *Solid State Ionics*, **53–56**, 1183 (1992).
- 30) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Hirata, M. Takahashi, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1315 (1993).
- 31) M. Tachez, J. -P. Malugani, R. Mercier, G. Robert, *Solid State Ionics*, **14**, 181 (1984).
- 32) B. T. Ahn, R. A. Hunggins, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 889 (1989).
- 33) R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001).
- 34) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011).

- 35) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001).
- 36) R. Mercier, J. -P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade, G. Robert, *J. Solid State Chem*, **43**, 151 (1982).
- 37) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **17**, 918 (2005).
- 38) K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 2666 (2010).
- 39) K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 370 (2008).
- 40) F. Mizuno, T. Ohtomo, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **177**, 2753 (2006).
- 41) T. Ohtomo, F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **176**, 2349 (2005).

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

2.1 緒言

これまでの硫化物系固体電解質の研究は主にリチウムイオン伝導率の向上を目的になされてきた。しかし、最終的な実用レベルの電池の開発を想定した場合、伝導率だけでなく高い電気化学的安定性、すなわち広い電位窓を有する電解質が必要と考えられる。このような要求を満足する硫化物系固体電解質を求めて様々な系で検討が進められてきた。その過程で $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、¹⁻⁷⁾ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、⁸⁻¹¹⁾ $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ ¹²⁾ 等が開発された。さらにこれらに LiI をドーピングすることで $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高いイオン伝導率を示す電解質が見出された。 LiI をドーピングすると 2.9 V 付近で電解質が分解するといった問題があったが、⁹⁾ 最近では thio-LISICON¹³⁻¹⁵⁾ や $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック¹⁶⁾ では LiI を添加せずとも高いイオン伝導率が達成されている。

他方、これら電解質を用いた電池の研究も盛んに行われている。表 2.1 に硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池に関する報告例を示す。

表 2.1 硫化物固体電解質を用いた全固体電池の構成例

| 負極 | 電解質系 | 正極 | 参考文献 |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------|
| In-Li | $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ | LiCoO_2 | 17 |
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ | LiCoO_2 | 18 |
| FeS | $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ | LiCoO_2 | 19 |
| In-Li | $\text{Li}_3\text{MO}_3-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ (M=B, Al, Ga, In) | LiCoO_2 | 20 |
| In-Li | $\text{Li}_x\text{MO}_y-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ (M=Si, P, Ge) | LiCoO_2 | 21 |
| In-Li | $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ | $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ | 22 |
| In-Li | $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ | LiCoO_2 | 23 |
| In-Li | $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ | a- V_2O_5 | 23 |
| In-Li | $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | 23 |
| $\text{SnS}-\text{P}_2\text{S}_5$ | $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ | LiCoO_2 | 24 |
| C | $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5/\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ | LiCoO_2 | 25 |

表に示すようにこれまでの研究では負極には In-Li を使用した例が多く、一般的なりチウムイオン電池（液系）で使用されているグラファイト（C）を用いた研究は少ない。その理由は、活物質

としてのグラファイトに対応できる電解質が限られていたためである。例えば SiS_2 に Li_3PO_4 を少量添加した電解質は、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台の高い伝導率を示すが、グラファイトのような酸化還元電位の低い負極活物質を用いると、分解し Li_2S が生成してしまう。そこで図 2.1 のように負極側に $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台の高い伝導率を示しかつ耐還元特性の高い $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、正極側に還元電位が若干高いが耐酸化性に優れる $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (thio-LISICON : チオリシコン) の二種類の電解質を張り合わせて使用することにより、負極にグラファイト、正極に LiCoO_2 を用いた構成の電池を作動可能であることが報告されている。²⁵⁾この成果は現状液体電解質を用いたリチウムイオン電池と同等な構成を有した全固体電池という意味で重要な成果であるが、一方、このような手法は電池の量産化を考えた場合、煩雑であり、かつ正負極を隔てるセパレータ層が厚くなるために、電池のエネルギー密度も低下するという問題点を抱えている。

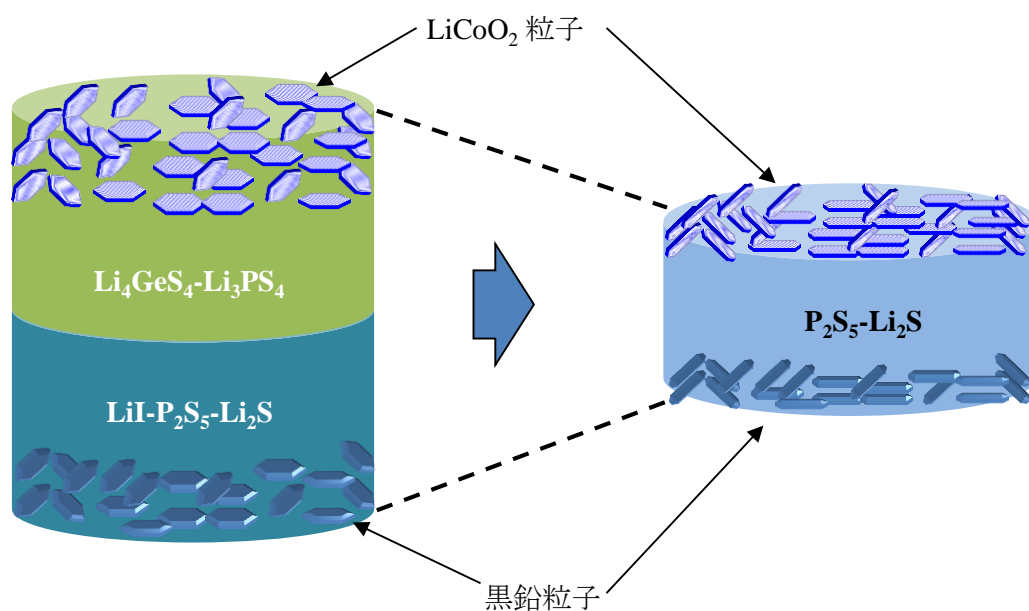


図 2-1. 目標とする全固体電池の構成図

これまでの研究から、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 組成の硫化物固体電解質において、高イオン伝導性の結晶相を析出させることによって、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台の高いリチウムイオン伝導率を示しかつ広い電位窓を有する材料が報告されている。本章ではそのような硫化物系固体電解質ガラスを合成し、ガラスセラミック化する熱処理条件を検討することによりさらに高いイオン伝導率の実現を目指した。続いてこれら電解質を用いた電池を作製し、その電池特性について検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 電解質合成

電解質は以下の手順に従って合成した。原料として Li_2S (出光興産製、 $> 99.0\%$) および P_2S_5 (Aldrich 製、 99.9%) を用いて $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 70 : 30$ (mol) になるように秤量し、その後乳鉢にて 5 分間程度混合した。その後、混合物 2 g を計り取り、ペレット化した。これを内部をカーボン膜で被覆した外径 8 mm の石英管中に真空封入した。これを、縦型の管状炉中に設置し、4 時間かけて 700°C まで温度を上げその後 2 時間保持した。この石英管を氷水中に投入し急冷し非晶質体（ガラス）を得

た。さらにこのガラスを熱処理することで高イオン伝導性準安定結晶相を析出させ、ガラスセラミックを得た。

2.2.2 構造および熱特性評価

2.2.2.1 XRD 測定

得られたガラスおよびガラスセラミックの XRD による相同定はリガク RINT-2000 を用い Cu $K\alpha$ 線を用いて行った。

2.2.2.2 熱分析

熱分析は Setaram 製の D111 を用い室温～350 °C、(昇温速度：3 °C min⁻¹) の範囲で行った。試料は粉体の状態でパイレックスガラスチューブに真空封入し測定に用いた。測定の結果から、 T_g (ガラス転移点) と T_c (結晶化温度) を決定した。

2.2.3 電気化学的評価

2.2.3.1 イオン伝導率測定

イオン伝導率測定は直径 10 mm のペレットに成形した試料を用いて A.C.インピーダンス法にて行い、インピーダンススペクトルは周波数応答アナライザ (ソーラトロン 1260) と図 2.2 に示した治具を用いて不活性雰囲気下、25～200 °C、周波数は 10 Hz～10 MHz の範囲で測定した。

2.2.3.2 CV (Cyclic Voltammetry) 評価

電気化学的安定性は CV 測定により評価した。測定には図 2.3 に示したセルと直径 10 mm 径の試料ペレットを用い、作用極にステンレス板、参照極を兼ねた対極にリチウム箔を使用した。セルはペレット成形時の圧力に耐える SKD-11 製を使用し、ポテンショ/ガルバナスタット (ソーラトロン社製 1286) を用いて掃引電圧は-0.1～5 V の範囲を掃引速度は 3 mV sec⁻¹ で測定した。

2.2.4 電池性能評価

グラファイトの 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックに対する適合性を評価するためグラファイト (Timcal SFG15、平均粒子径 15 μm) と In-Li 箔 (In : レアメタリック製、厚さ 0.1 mm、Li : 本城金属製、0.1 mm) を活物質として用いた電池を作製した。図 2.4 に電池セルの断面図を示した。セルはペレット成形時の圧力に耐える SKD-11 製のセルを用いた。グラファイトは上記で合成した電解質と重量比で 50 : 50 の比率で混合して合材とし、この合材を 9 mg 使用した。

これらを図 2.4 で示した、電池セルの 10 mm の絶縁体チューブ中にグラファイト合材、および電解質を順次投入し、300 MPa で加圧し 2 層ペレットに成形し、その後 In-Li を Li/In(mol)が 0.9 以下になるように箔を張り合わせて絶縁チューブの中に投入し電池セルとした。In は電解質との界面を構築する場合大きな圧力を必要とせず、[Li]/[In]=1 までは一定の電位を示し、さらにリチウムとの合金化反応において大きな交換電流密度を示すためにセルの動作時の分極が小さなものとなることから本検討に用いた。充放電試験は東方技研製 PS-08 を用いて、動作電圧範囲を-0.62-1.5 V、電流密度は 127 μA cm⁻² の条件で行った。

グラファイトと LiCoO₂ を用いた電池の作製と評価は以下の通りに行った。グラファイトは上記と同じ材料、同じ量を用いて合材を作製し、9 mg 使用した。LiCoO₂ (日本化学工業社製、平均粒子径 10 μm) は上記電解質 (SE) と 60 : 40 の重量比で混合し、この合材を 14.5 mg 使用した。これら材料を電池セルの 10 mm の絶縁体チューブ中に LiCoO₂ 合材、電解質そしてグラファイト合材を順次投入し、300 MPa で加圧し 3 層ペレットに成形し電池セルとした。これを PS-08 を用いて動作電圧範囲を 1.0～4.4 V、電流密度は 127 μA cm⁻² で評価を行った。

出力特性評価は電流密度 0.064 mA cm^{-2} で充電し、その後 $0.064 \text{ mA cm}^{-2} \sim 1 \text{ mA cm}^{-2}$ の各電流密度において放電させることにより行った。

サイクル特性試験は充放電電流密度を 0.064 mA cm^{-2} とし、充電と放電を 50 回繰り返した。

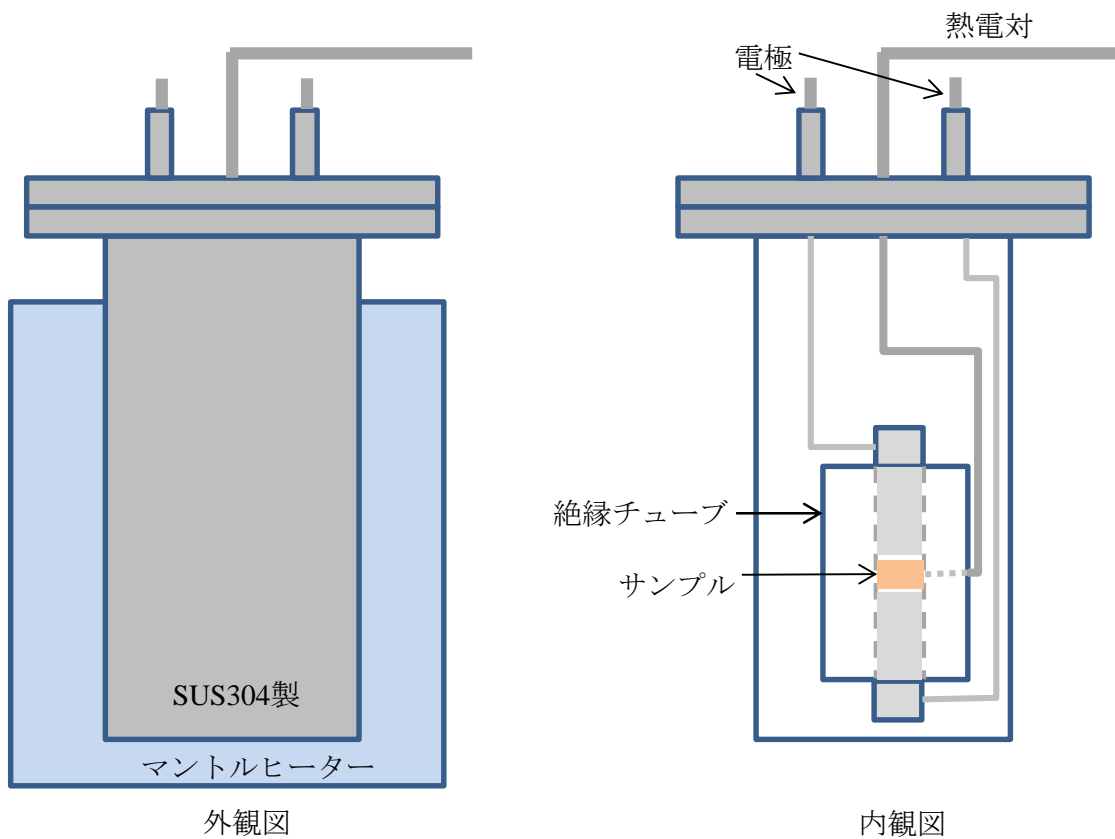


図 2.2 イオン伝導率測定用治具外観図および内観図

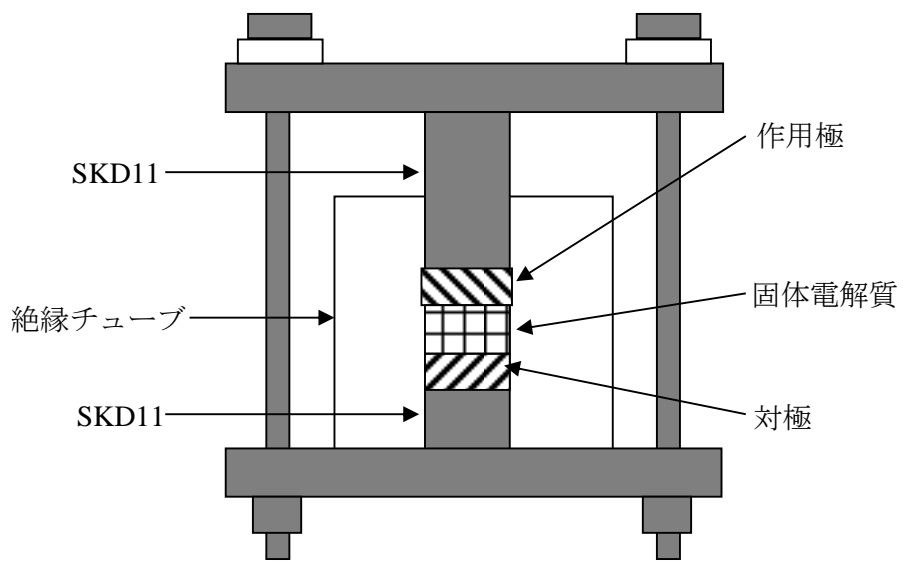


図 2.3 CV 測定用セルの断面図

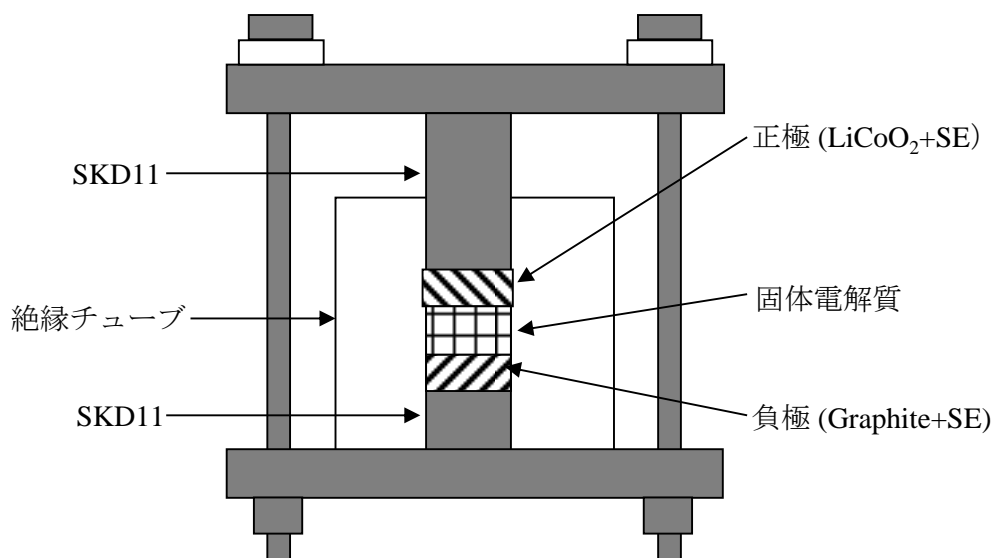


図 2.4 電池性能評価用セルの断面図

2.3 結果と考察

2.3.1 70Li₂S-30P₂S₅ 固体電解質の合成

電池性能評価用の電解質は熔融急冷法により合成した。初めにガラスセラミック化のための熱処理温度を決定するために行った DSC による熱分析の結果を図 2.5 に示す。

DSC 測定の結果、(a) において 220 °C にガラス転移点 (T_g) が観測され、258 °C を開始温度 (T_c) とする結晶化による発熱ピークが観測された。

熱処理は DSC から得られた結晶化温度を元に表 2.2 に示した条件にて行った。このガラスセラミック化を経た試料の XRD 測定結果を図 2.6 に示す。熔融法により得られた試料 (a) はハローパターンを示し、非晶質体 (ガラス) であると判断した。また、290 °C で 5 時間熱処理をした試料の回折パターンからは、これまでに報告されている Li₇P₃S₁₁ 結晶相¹⁶⁾の析出が確認され、熱処理条件の異なる試料 (b) および試料 (c) では、Li₇P₃S₁₁ 結晶が析出し、成長していく過程が観察できた。

ここで、290 °C、5 時間熱処理した試料の DSC 測定結果を図 2.5 に (b) として示した。図 2.5 (a) に見られた結晶化による発熱ピークは図 2.5 (b) では消失した。これにより XRD 測定の結果とあわせて、図 2.5 の試料 (a) の発熱ピークは Li₇P₃S₁₁ 結晶の析出に起因するピークであると結論した。

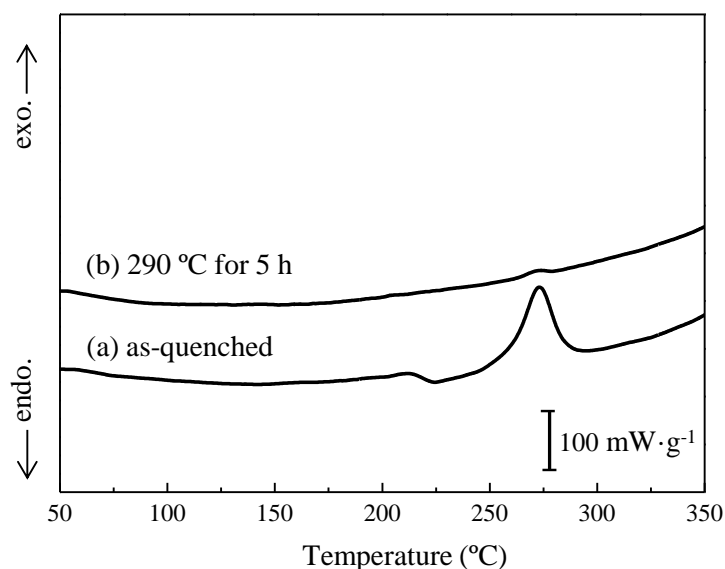


図 2.5 70Li₂S-30P₂S₅ 固体電解質の熱処理前後の DSC 曲線

表 2.2 XRD 測定試料の熱処理条件

| 試料 | 熱処理温度 (°C) | 時間 (h) |
|-----|---------------|-----------|
| (a) | 未処理 | 未処理 |
| (b) | 265 | 0.5 |
| (c) | 265 | 5 |
| (d) | 290 | 5 |

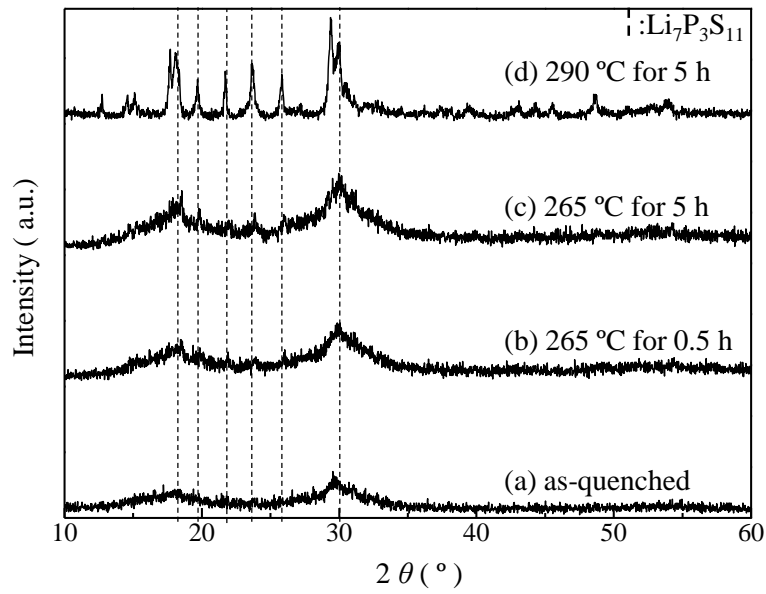


図 2.6 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質の熱処理前後の XRD データ

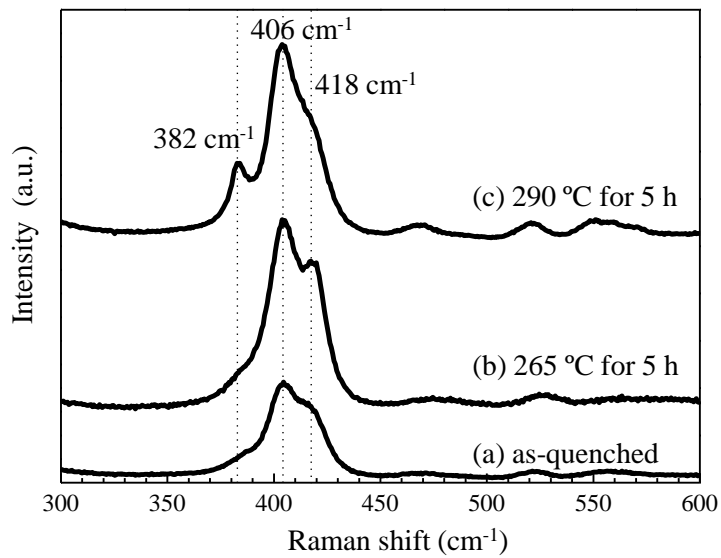


図 2.7 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質の熱処理前後のラマンスペクトル

次に得られた試料の熱処理前後のラマンスペクトルを図 2.7 に示す。

試料 (a) では、 406 cm^{-1} と 418 cm^{-1} にピークが観測された。これは $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ と Li_3PS_4 構造由来であり、²⁶⁾得られたガラスは $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ および PS_4^{3-} を構造成分として構成されていることがわかった。なお試料 (c) において熱処理により 382 cm^{-1} に新たなピークが検出された。これは $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ が分解することにより生成する $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 構造に由来するピークと考えられる。試料 (b) には観測されないことから、熱処理の過程で $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ が一部分解し $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ が生成したことが裏付けられる。但し、XRD 測定には $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ に由来する回折パターンには現れていないことから、その量はかなり少ないものと推察される。

以上をまとめると、本章で熔融法により合成した試料は、既報¹⁶⁾におけるメカニカルミリング法により合成した $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質と同等の試料であると結論される。

次に、図 2.5 に回折パターンを示した 4 種の試料のイオン伝導率の温度依存性を図 2.8 に示す。

得られたガラスの室温でのイオン伝導率は $6.6 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ であった。これに対して $290\text{ }^\circ\text{C}$ 、5 時間熱処理を行った試料の室温におけるイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ となり 2 桁以上高い値を示した。この試料は図 2.6 (d) に相当する熱処理によって得られた試料であり、本処理により析出した結晶相が高いイオン伝導性を有していることが確認できた。また $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が析出し、その結晶が成長する過程を示したその他の試料において、この結晶相が成長するとともにイオン伝導率が増加する傾向が認められた。これらの事実からも $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が高いイオン伝導性を有していることが確認できた。

次に、伝導率の高い試料すなわち $290\text{ }^\circ\text{C}$ で 5 時間熱処理した試料の電気化学的安定性を CV (サイクリックボルタモトリー) により評価した。その結果を図 2.9 に示す。

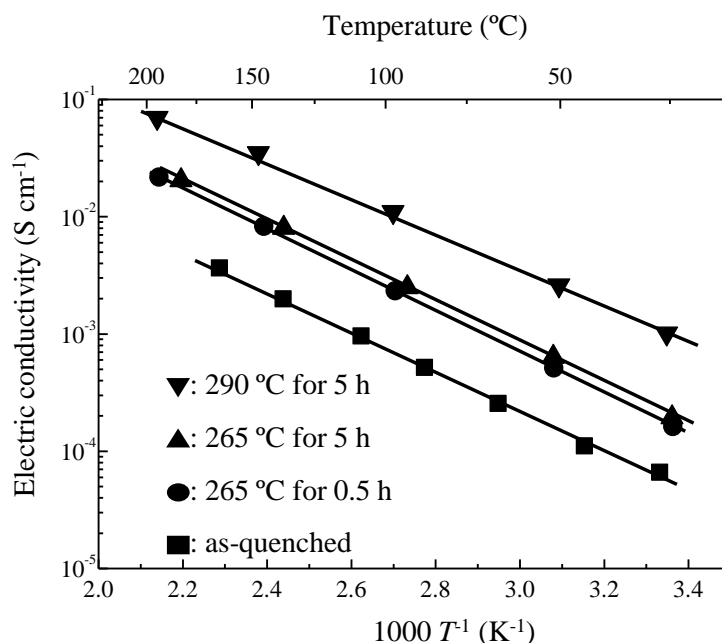


図 2.8 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質の熱処理前後のイオン伝導率の温度依存性

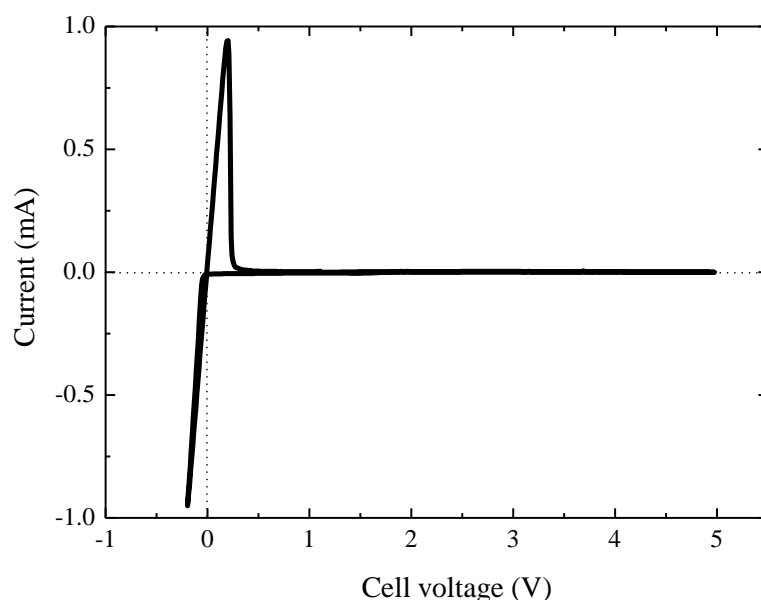


図 2.9 290 °C、5 時間熱処理後 70Li₂S–30P₂S₅ ガラスセラミックのサイクリックボルタモグラム (CV)

測定の結果-0.2~0.3 V の間におけるリチウム金属の析出 ($\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$) と溶解 ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$) に由来するピークのみが観察され、それ以外の反応に基づく信号は観察されず、特別な分解反応等は生じていないことが確認された。この結果から、本電解質は既報の結果と同様に、5 V 以上の非常に広い電位窓を有していることが確認できた。

CV 測定の結果から、本章で合成した固体電解質は広い電位窓と高いイオン伝導率を有しており、全固体電池用の電解質として使用可能であることが確認できた。そこで、この電解質を用いて全固体電池を作製しその電池特性について評価した。以下にその結果を述べる。

2.3.2 70Li₂S–30P₂S₅ ガラスセラミックを用いた電池の作製と評価

これまで硫化物系固体電解質を用いたコバルト酸リチウム (LiCoO_2) との電池性能評価については多くの報告がなされている。しかし、グラファイトとの適合性、安定性や電池性能評価についての報告は少ない。緒言でも述べたが、本章のポイントは、ここで用いるガラスセラミックがグラファイトに対してどのような安定性を持つかを明らかにする点にある。そこで、最初にグラファイト負極に対するガラスセラミックの安定性について検討を加えた。

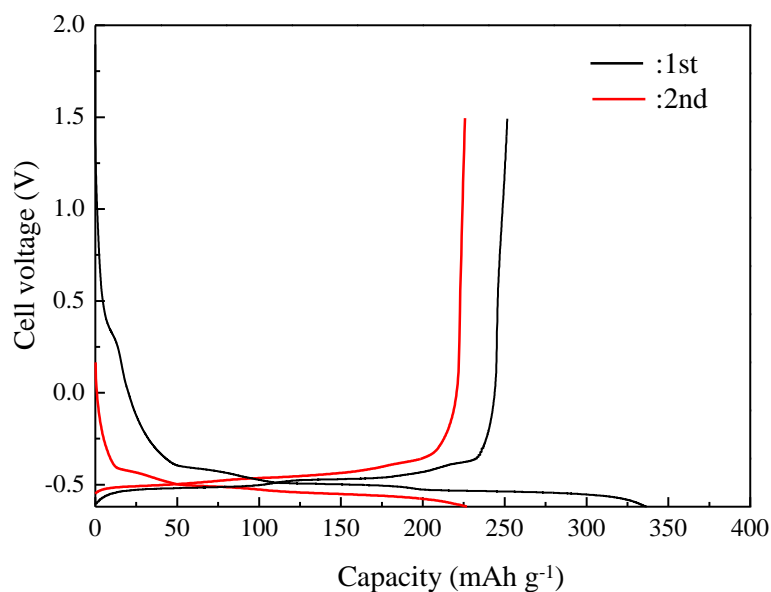


図 2.10 グラファイト / 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック / In-Li セルの充放電試験結果

最初に、本章で合成した 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックのグラファイトに対する安定性に関する実験結果を図 2.10 に示す。ここで用いたセルの電解質層には高イオン伝導化した 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック、対極には In-Li を用い、充放電過程におけるグラファイト電極のクーロン効率で安定性を評価した。

検討の結果、本セルの初回の充電（還元反応）容量は電圧 0 V vs. Li/Li⁺に対して 337 mAh g⁻¹であり、これに続く放電（酸化反応）容量は 251 mAh g⁻¹であった。このように初回のクーロン効率は 74%であったが、2 回目のクーロン効率はほぼ 100%に近い 96%となった。このことから、グラファイトへのリチウムのインターカレーションおよびデインターカレーション反応が他の大きな副反応を伴うことなく進行することが明らかになった。

グラファイトと LiCoO₂ の両方の活物質に対して安定で、かつ 10⁻³ S cm⁻¹ 以上のイオン伝導率をもつ硫化物系固体電解質はこれまで報告されていなかったが、本章で合成した 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックは 10⁻³ S cm⁻¹ のイオン伝導率を有し、上で述べたようにグラファイト負極に対して安定であり、かつ 5 V 以上の広い電位窓を有する。この結果から、本電解質単独でグラファイト負極および LiCoO₂ 正極を使用した全固体電池の構成が可能になると考えられる。以下に上記構成の電池セルを作製しその充放電挙動を評価した結果を図 2.11 に示す。

充放電評価の結果、初回の充電容量は LiCoO₂ あたりで 137 mAh g⁻¹であり、これに続く放電においては容量が減少し、110 mAh g⁻¹であった。この結果からクーロン効率は約 80%と見積もられる。クーロン効率が低下した理由は、放電末期の大きな分極にあると考えられる。放電末期では電極にリチウムイオンの濃度勾配が生じ、これが大きな分極へと繋がり、十分に放電する前に終止電圧に達してしまうためであると推察した。しかし、2nd サイクルはクーロン効率が 95%を示し、大きな容量低下がみられないことから、本電池構成において二次電池として安定に作動することが明らかになった。

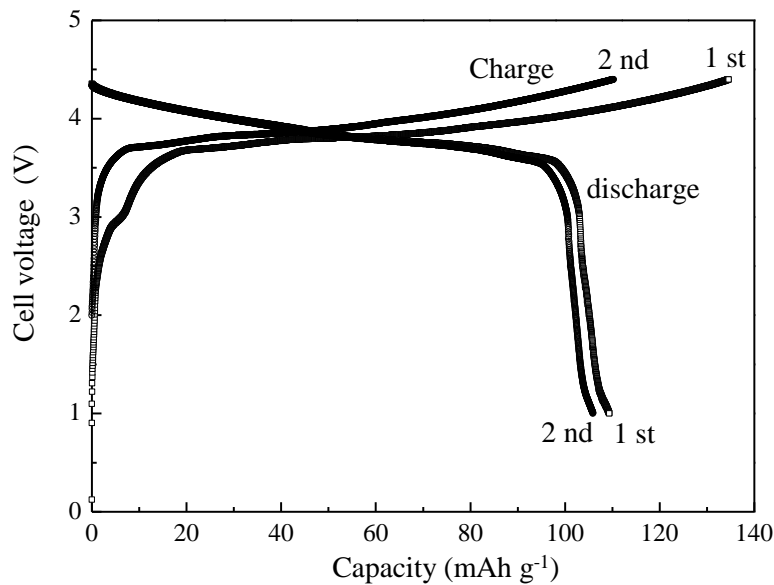


図 2.11 グラファイト / $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック / LiCoO_2 セルの充放電曲線

次に上記構成の電池セルにおけるサイクル特性について調べた。その結果を図 2.12 に示した。その結果、4 サイクル目以降からクーロン効率（充放電効率）はほぼ 100 % を示し、電極反応は高い可逆性を有することが示された。容量は 100 mAh g^{-1} から 80 mAh g^{-1} に漸次低下したが、10 サイクル目以降は 70 mAh g^{-1} で安定した結果が得られた。本結果から、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックを用いることにより、複数の電解質を用いることなく本電解質単独で全固体電池が作製でき、電池として成立することが明らかになった。

最後に、本電池の出力特性について評価した結果を図 2.13 に示す。

評価の結果、高田らの報告と同様に全固体リチウムイオン電池としては比較的良好な出力特性を得ることができた。^{25,27)} しかし、放電開始時の電圧において放電電流密度が 0.064 mA cm^{-2} の場合と 1 mA cm^{-2} の場合を比較すると大きなオーム損が発生していることが分った。これにより放電容量の 110 mAh g^{-1} から 60 mAh g^{-1} への大幅な低下を招いており、全固体電池の実用化を想定するうえで致命的な欠陥となりうるものと考えられる。この現象の原因としては電解質と正極活物質 (LiCoO_2) との粒界に形成されるリチウム欠乏による抵抗層の出現²⁸⁾と電解質のまだ充分とは言えない伝導率にあると考えられる。

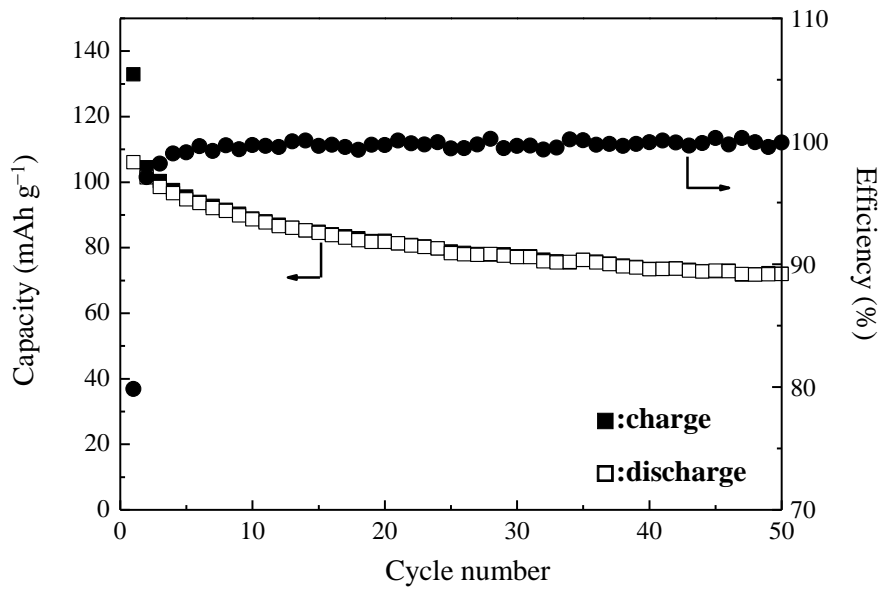


図 2.12 グラファイト / 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック / LiCoO₂ セルのサイクル特性

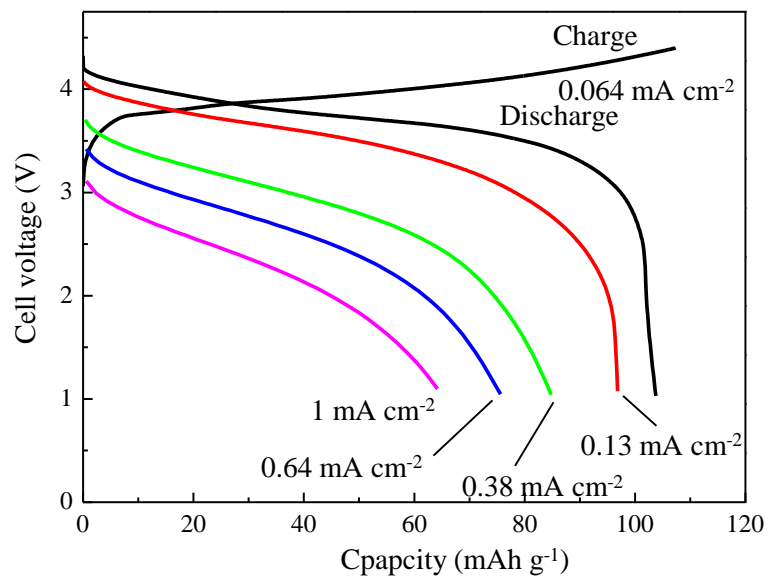


図 2.13 グラファイト / 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック / LiCoO₂ セルの出力特性

2.4 まとめ

本章では $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質を熔融急冷法により合成し、これに熱処理を加えて $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相を析出させることにより高イオン伝導性のガラスセラミックを作製することに成功した。また、本ガラスセラミックがグラファイト負極に対して安定であることを明らかにし、さらに本ガラスセラミックを用いて、グラファイト負極活物質と LiCoO_2 正極活物質を用いた全固体リチウムイオン電池を作製し、二次電池として安定に作動することを実証した。これにより本ガラスセラミックが全固体リチウムイオン二次電池用の固体電解質として有望であることを明らかにした。課題としては実用を想定するうえでまだ十分とはいえない出力性能である。原因として、電解質と正極活物質 (LiCoO_2) との粒界に形成されるリチウムイオン欠乏層による抵抗層の出現²⁸⁾と電解質のまだ低い伝導率にあると考えられる。次章では電解質と正極活物質粒界に生成する抵抗層に着目した電池性能向上に関する研究結果について述べる。

2.5 参考文献

- 1) J. H. Kennedy, Z. Zhang, H. Eckert, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 328 (1990).
- 2) J. H. Kennedy, Y. Yang, *J. Solid State Chem.*, **69**, 252 (1987).
- 3) J. H. Kennedy, Z. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2441 (1989).
- 4) M. Tatsumisago, H. Morimoto, H. Yamashita, T. Minami, *Solid State Ionics*, **136-137**, 483 (2000).
- 5) A. Hayashi, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionics*, **148**, 381 (2002).
- 6) A. Hayashi, R. Komiya, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionics*, **152-153**, 285 (2002).
- 7) M. Tatsumisago, M. Nagao, A. Hayashi, *J. Asian Ceram. Soc.*, **1**, 17 (2013).
- 8) R. Mercier, J. -P. Malugani, B. Fahsy, G. Robert, *Solid State Ionics*, **5**, 663 (1981).
- 9) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001).
- 10) M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, T. Minami *Solid State Ionics*, **154-155**, 635 (2002).
- 11) A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **5**, 111 (2003).
- 12) H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 189 (1983).
- 13) R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, *Solid State Ionics*, **130** (2000) 97.
- 14) R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001).
- 15) M. Murayama, R. Kanno, I. Michioka, S. Ito, T. Hata, N. Sonoyama, Y. Kawamoto, *J. Solid State Chem.*, **168**, 140 (2002).
- 16) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago, *Denkikagaku*, 71st spring meeting Abstr. No. 1I30.
- 17) K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 288 (1995).
- 18) K. Iwamoto, K. Takada, M. Fujino, S. Kondo, *Denki Kagaku*, **67**, 151 (1999).
- 19) K. Takada, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics*, **117**, 273 (1999).
- 20) A. Hayashi, R. Komiya, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionics*, **152-153**, 285 (2002).
- 21) A. Hayashi, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionics*, **148**, 381 (2002).
- 22) N. Machida, H. Maeda, H. Peng, T. Shigematsu, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A688 (2002).
- 23) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Electrochemistry*, **71**, 1196 (2003).
- 24) A. Ueda, M. Nagao, A. Inoue, A. Hayashi, Y. Seino, T. Ota, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **244**, 597 (2013).
- 25) K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, R. Kanno, *Solid*

State Ionics, **158**, 269 (2003).

26) M. Tachez, J. -P. Malugani, R. Mercier, G. Robert, *Solid State Ionics*, **14**, 181 (1984).

27) K. Iwamoto, M. Fujino, K. Takada, S. Kondo, *Denki Kagaku*, **65**, 753 (1997).

28) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006).

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3章

Li₄Ti₅O₁₂により表面被覆したLiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂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

3.1 緒言

前章では、70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックと LiCoO₂ およびグラファイトを用いた全固体リチウムイオン電池について述べた。¹⁾ 固体電池としてはこれまで報告されているデータと比較すると良好な結果を得ることができたが、実用化を考えた場合、電池性能、特に出力特性がまだ低いと言わざるを得ない。全固体リチウムイオン電池を実現する上で固体電解質における大きな課題の一つであったイオン伝導率についてはかなり改善されてきたが、次に解決すべき課題として、電解質と酸化物系正極活物質界面に生成する抵抗層の低減が浮上してきている。この抵抗層の出現により電池性能が大幅に低下することが最近の研究で明らかになり、電解質性能が相当に向上しても本課題が解決できなければ実用化は望めないという状況となった。²⁻⁴⁾ この抵抗層が出現する理由として、硫化物系固体電解質と LiCoO₂ のような酸化物系の活物質を用いた場合、両者においてリチウムの化学ポテンシャルが大きく異なることにより、その界面にリチウムイオンの欠乏層が出現することが考えられる。これがリチウムイオン伝導に対して抵抗層となり、電池性能の大幅な低下につながる事となる。近年、高田らは硫化物系固体電解質を用いた電池において、酸化物系正極活物質である LiCoO₂ 表面にリチウムイオン伝導性を有しているが電子伝導性のない Li₄Ti₅O₁₂ を被覆するとリチウムイオン欠乏層の出現が抑制できることを見出し、抵抗層の出現を抑え固体電池の出力特性の向上を達成した。具体的には活物質 (LiCoO₂) と硫化物固体電解質の界面抵抗がこれまでの値より 1/20 程度まで低下し、電池性能が飛躍的に向上することを報告している。²⁻⁴⁾ 本章では、この技術を活用し硫化物固体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試みた。図 3.1 にはその考え方の概要を示した。

一方、電池の実用化にあたり、コストを意識することも重要である。希少元素である Co の代りにより安価な Ni をベースとした正極活物質である LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ がリチウム二次電池用活物質として実用的な活物質の候補として最適と考え、本章で検討する活物質とした。^{5,6)}

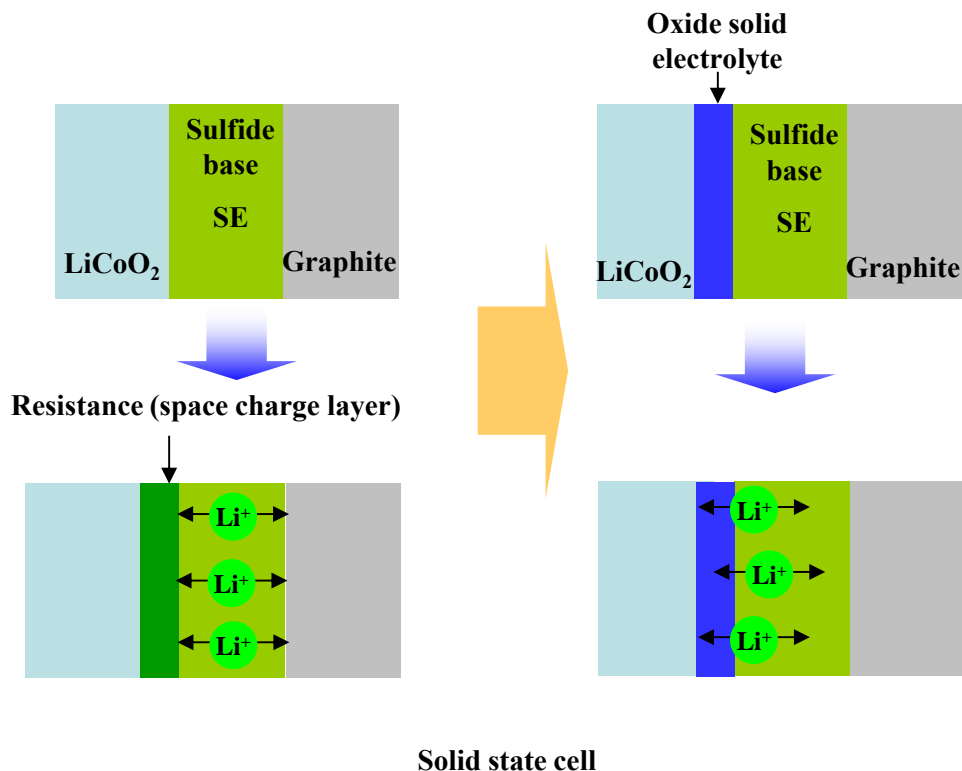


図 3.1 活物質-電解質界面抵抗層低減コンセプト²⁾

3.2 実験方法

3.2.1 正極活物質表面の被覆方法²⁾

戸田工業製の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (平均粒径: $6.1 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積: $0.41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に表面被覆を以下の方法で行った。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ へ被覆するための原料液はリチウムおよびチタンのアルコキシドをエタノールに溶解した溶液を用いた。リチウムアルコキシドは 4.1 g (0.59 mol) のリチウム金属を 487 g の脱水エタノール中に溶解し作製した。さらに、チタニウムテトライソプロポキシド 208.9 g (0.74 mol) を加えることにより $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原料液を調製した。その後、パウレックス社製の転動流動層コーティング装置 (MP-01) を用いて、スプレー速度 2 g min^{-1} で 1.5 kg の正極活物質表面に上記原料液を用いて被覆を行った。被覆層の厚みはスプレー時間を調整することにより制御した。被覆後、正極活物質は $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、または $400 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分間焼成し、目的の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表面を被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を得た。上記工程を図 3.2 に示した。

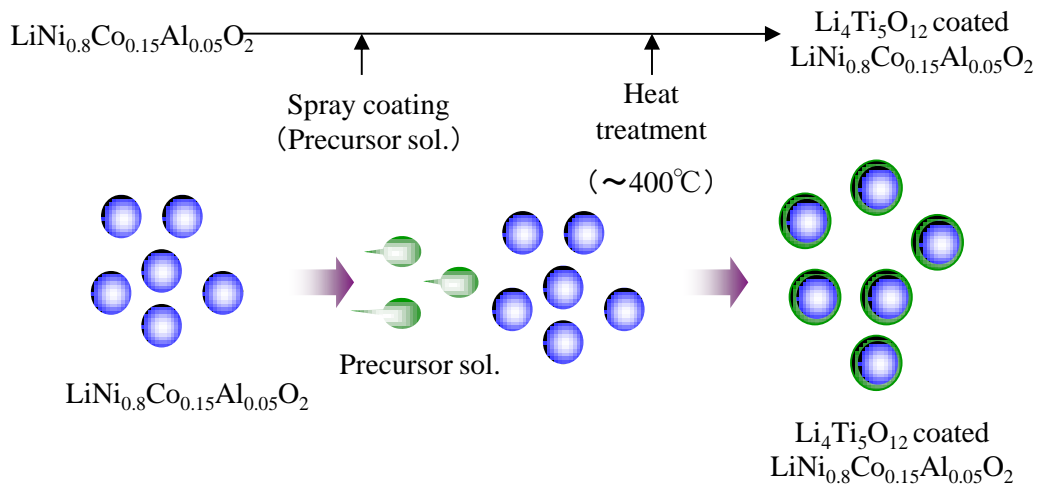


図 3.2 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面被覆工程

表 3.1 には目標とした被覆層の厚さと、試料中に含まれる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 量から見積もった被覆層の厚さを示した。被覆層厚みの見積もりは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 試料の ICP-AES (誘導結合プラズマ原子発光) による元素分析結果から算出した。計算には $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の BET 比表面積ならびに $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の密度を用いて行った。

| 試料 | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|
| 原料液のスプレー量から計算した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆層の厚さ[nm] | 5 | 7 | 10 |
| ICP 分析の測定結果から見積もった $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆層の厚さ[nm] | 4.2 | 6.9 | 8.4 |

計算の結果、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に被覆した膜の厚さは目標とした値に近いものとなっていた。

3.2.2 電解質合成

出発原料は Li_2S (出光興産製 >99%) と P_2S_5 (Aldrich 99.9%) をモル比で 70 : 30 となるように秤量し、乳鉢にて混合した。これら混合原料 1 g を 45 ml アルミナポットに 10 mm 径のアルミナボール 10 個とともに投入し、メカニカルリング装置 (Fritsch 製 P-7) を用いて 370 rpm において 20 時間反応させ、ガラスを作製した。また、得られたガラスを 300 °C で 2 時間熱処理することでガラスセラミックを合成し電池性能評価に使用した。操作はアルゴン雰囲気下において行った。

3.2.3 SEM 観察および EDS 元素マッピング

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した後の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面の状態を観察するための SEM 観察とエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による元素マッピングを JEOL 製、SM6480LA を用いて行った。

3.2.4 XPS 測定

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した試料の表面の元素比率を確認するためリガク製 ESCA5400 (Mg $K\alpha$ 線 ($h\nu=1253.6$ eV)、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて測定した。これにより熱処理条件による表面の状態変化を確認した。

3.2.5 電池性能評価

3.2.2 で合成した電解質 (70 Li_2S -30 P_2S_5 ガラスセラミック) を用いて電池を作製し、電池性能評価を行った。負極および正極活物質として In (インジウム、レアメタリック製、厚さ 0.1 mm) と表面被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は上記電解質と 70 : 30 の重量比で混合し正極とした。第 2 章、図 2.4 で示した、電池セルの 10 mm 径の絶縁体チューブ中に正極活物質合材および電解質を入れ、300 MPa で加圧して 2 層ペレットに成形し、その後、正極とは反対側から 10 mm 径に打ち抜いた In 箔を圧接し電池セルとした。充放電電圧範囲は 1.5~3.6 V とし、充放電評価は東方技研製多チャンネルポテンシオ-ガルバナスタット (PS-08) を用いて行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 表面被覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた電池の性能評価

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面を被覆 (厚さ 4.2 nm) し、300 °C で焼成した後の SEM 観察および EDS による Ti 元素マッピングの結果 (図 3.3) より Ti 元素が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子表面全体から検出され、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が粒子表面に一様に分布していることが確認できた。

次に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ により $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の表面を被覆する前と 4.2 nm 被覆し、300 °C および 400 °C で焼成した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に関する XPS 測定結果を表 3.2 に示した。SEM 観察時の EDS マッピングでは Ti 元素が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子表面全体で検出されたことから、粒子表面は一様に被覆されたものと考えられたが、XPS 測定の結果では表面に Ni や Co 元素が検出されたことから、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子表面が一様に被覆されていない可能性が指摘された。さらにより高い焼成温度 (400 °C) では、Ni や Co 元素がより高濃度検出されたことから、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子中のこれらの元素が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 層中に拡散している可能性も浮上した。⁴⁾現状では不明な部分もあるが、300 °C 焼成の試料における Ti、Ni、Co の元素比から、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 各モル数を計算し、これとモル体積から各体積を算出し、その比を取ったところ、0.64 となることから約 60 % の割合で $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が被覆していると計算された。以後の実験にはこれら試料を用いて行った。

次に上記で得た様々な厚みの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 層で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を 400 °C、30 分で焼成したものを活物質として用い、作製した電池の性能を評価した結果を図 3.4 に示す。

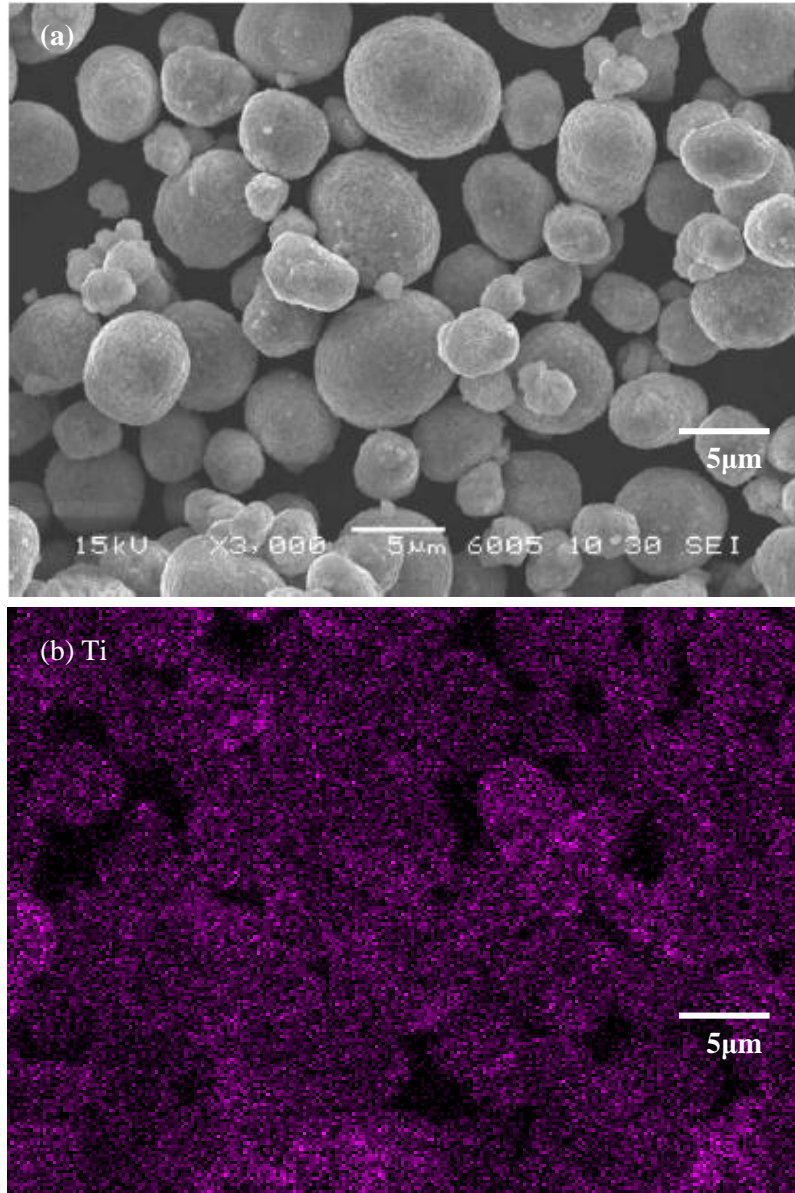


図 3.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の焼成後の SEM 観察結果と元素マッピングデータ

表 3.2 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ の XPS による表面分析 (ND は検出感度以下をあらわす)

| 試料 | カチオン比 (at %) | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|------|------|
| | [Li] | [Ti] | [Ni] | [Co] |
| LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ | 48 | ND | 46 | 7 |
| Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 被覆 LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (焼成温度 : 300 °C) | 41 | 37 | 20 | 2 |
| Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 被覆 LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (焼成温度 : 400 °C) | 36 | 27 | 30 | 3 |

充放電テストの結果、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 表面を被覆した効果は既報よりも小さく、表面を被覆した LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ を用いた電池の中では最も性能の良かった被覆層の厚さが 4.2nm 場合でも 10 mA cm⁻² 放電時の容量、放電開始電圧には被覆の効果が見られておらず、むしろ電池性能としては低下していた。これは、Ni 元素の Li₄Ti₅O₁₂ 中への拡散が起こり、被覆層が変質した結果と考えられる。高田らは、LiCoO₂ を用いた表面被覆の実験において、400 °C よりも高い温度で焼成すると Co 元素が Li₄Ti₅O₁₂ 層へ拡散することを報告している。⁴⁾ Co 元素が拡散すると Li₄Ti₅O₁₂ 層に電子伝導性が生じ、これにより硫化物固体電解質と正極活物質界面でのリチウムイオン欠乏層の形成を十分に抑制することができなくなり、被覆する効果がなくなる。本系に関しても、このような現象が起きているのであれば、焼成温度を下げることにより Ni 元素の Li₄Ti₅O₁₂ への拡散が抑えられ、これにより電池性能も向上すると考えられる。そこで次に表面被覆後の焼成温度を 300 °C とした LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ を用いた電池の充放電特性をテストした。その結果を図 3.5 に示す。

電池の放電特性は未被覆品に比べ飛躍的に向上し、正極活物質表面を被覆した効果が見られた。4.2~8.4 nm の各膜厚において電流密度 10 mA cm⁻² でも相応の放電特性の放電が確認でき、各放電開始電位も未被覆品に比べて高く、3 V 以上に上昇した。最も高い性能を示した被覆厚さは 4.2 nm であり、電流密度 10 mA cm⁻² における放電開始電位については 2.5 V から 3.0 V へと上昇し、容量も 80 mAh g⁻¹ から 110 mAh g⁻¹ へと増加した。以上の結果から、活物質表面を被覆することにより抵抗層の出現が抑制され、これが高出力化に繋がったといえる。しかし、被覆層の厚さが増加するにつれて特性が低下した。原因は被覆層である Li₄Ti₅O₁₂ のイオン伝導率が低いこと^{7,8)}によると考えられる。すなわち Li₄Ti₅O₁₂ のリチウムイオン伝導率は 10⁻⁶ S cm⁻¹ 台であるため、膜厚を厚くすると被覆層の抵抗が増大し、出力性能を低下させたものと考えられる。

これまでの検討で、電池性能向上を格段に向上させることができたが、Li₄Ti₅O₁₂ を 4.2 nm の厚さで被覆した LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ を用いた電池においては 0.5 mA cm⁻² と 10 mA cm⁻² の電流密度で得られた放電曲線にはおよそ 0.5 V の電圧の開きが見られた。この電圧降下の要因を考察するために行ったインピーダンス評価の結果を図 3.6 に示す。

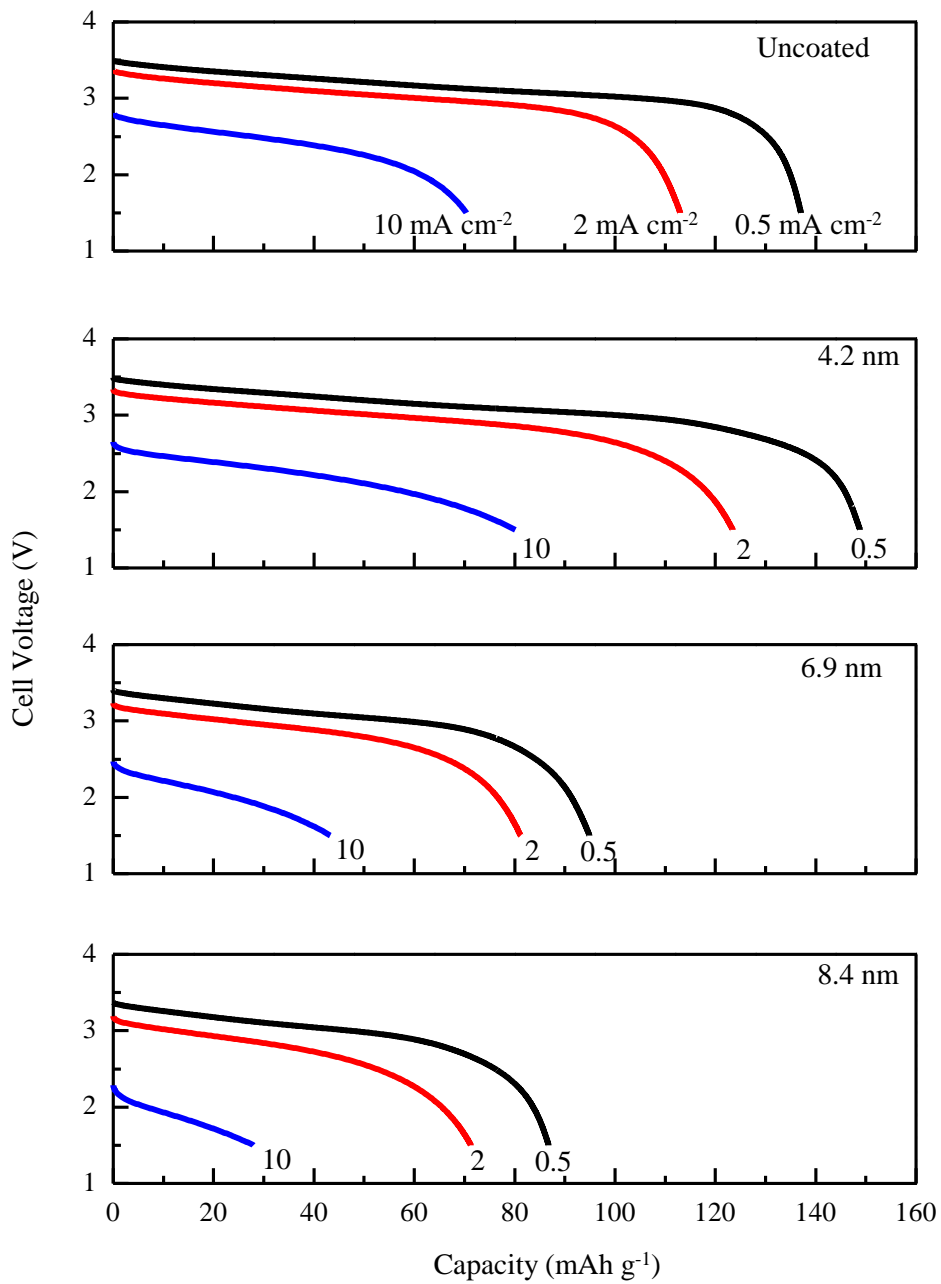


図 3.4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (焼成温度 400 °C) / $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック / In セルの放電曲線

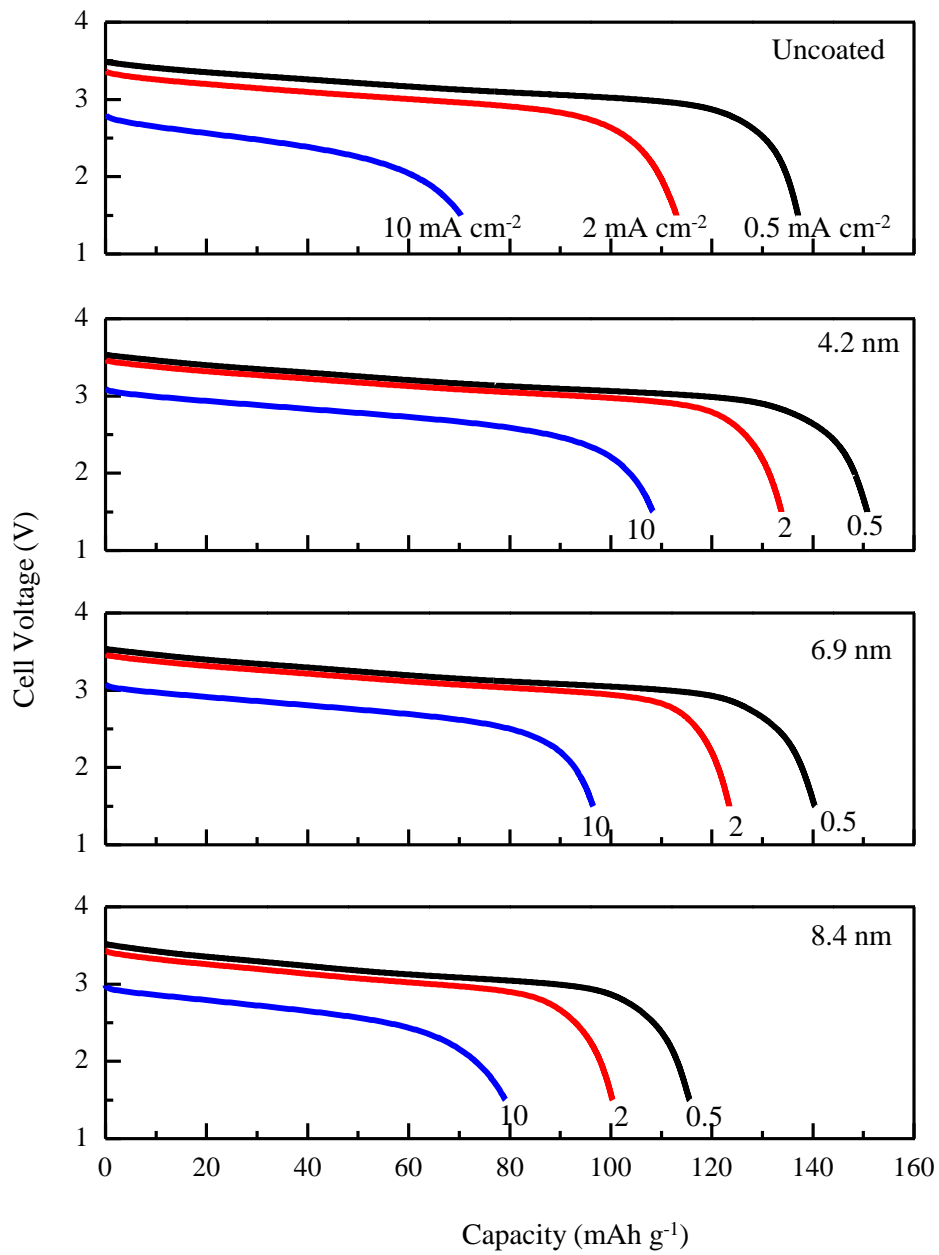


図 3.5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (焼成温度 300°C)/ $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックス / In セルの放電曲線

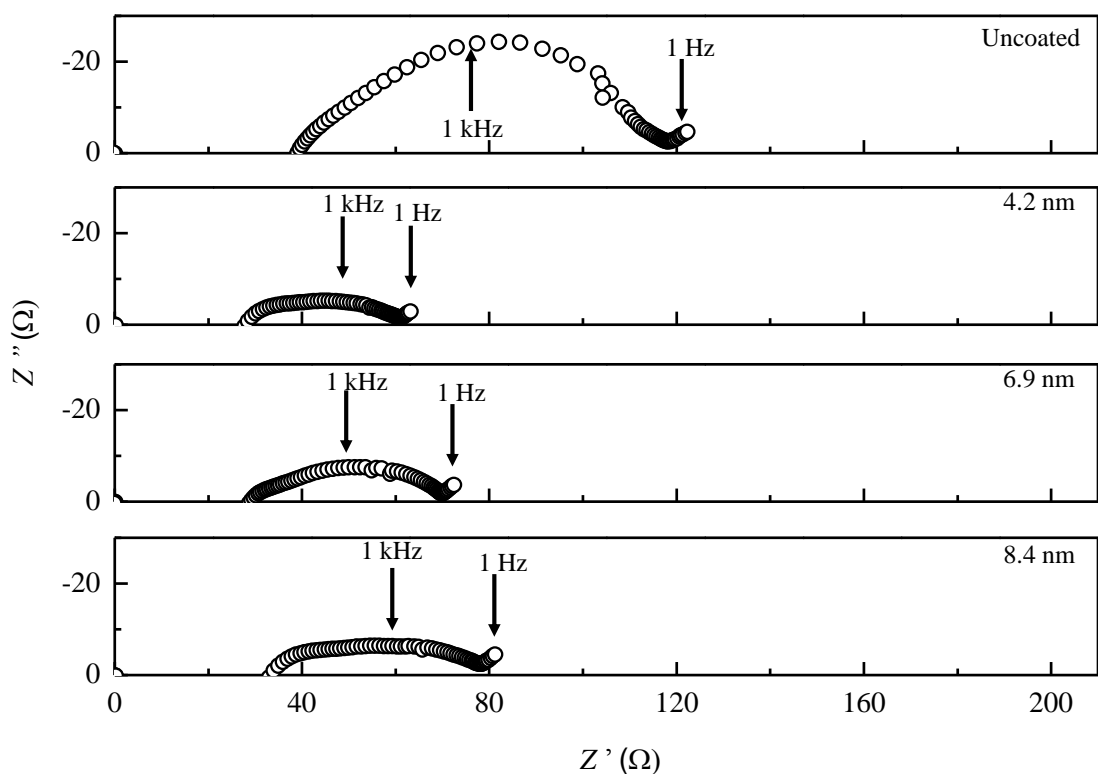


図 3.6 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (焼成温度 300°C) / $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック / In のインピーダンス特性

インピーダンス測定の結果、高周波数領域 ($> 0.5 \text{ Hz}$) には半円弧が、低周波数領域 ($< 0.5 \text{ Hz}$) には直線が現れた。半円弧の形が歪んでいるため、各応答スペクトルを単純なランドルス型等価回路で記述することは困難である。しかし、既報⁹⁾を参考にすると、得られた半円弧と直線部分は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と電解質界面における電荷移動過程とワーブルゲインピーダンスからの応答に各々帰属できるものと考えられる。一方、高周波側の実数軸と交差する部分は膜厚に関係なくすべてのセルにおいてほぼ一定 ($30\sim 40 \Omega$) であり、かつ電解質の伝導度と電解質層の断面積と厚みから計算される抵抗に一致することから、電解質層に起因するインピーダンス応答 (抵抗) に帰属した。

ここで、負極として用いた In 極の抵抗が図 3.6 の評価結果に対する影響を明らかにするため In を電極とする対称セルを作製しこれを用いて検討の結果を図 3.7 に示す。

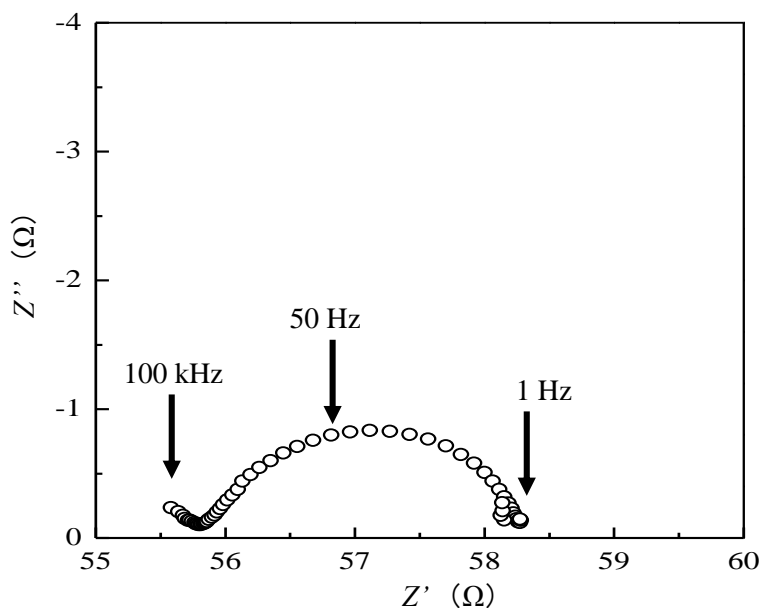


図 3.7 In-Li/70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック/In-Li セルのインピーダンス特性

インピーダンス評価の結果、In-Li 合金極の抵抗は図 3.6 に現れたインピーダンスに比べて極めて小さなことがわかり、図 3.6 に現れた半円弧は、電解質と正極活物質の界面抵抗成分と考えてよいと判断した。

以上のことより、図 3.6 における被覆層の厚さ 4.2 nm 場合のインピーダンス測定結果から、図 3.5 における同じ被覆層厚さの電流密度 10 mA cm^{-2} 放電時の電圧降下 (0.5 V) においては電解質層の抵抗が支配的 (0.3 V) であり、残りの 0.2 V は正極層 (Li₄Ti₅O₁₂ 被覆 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂) の影響であると考えられる。実際に、電解質層および電解質と正極活物質の界面抵抗成分のインピーダンス評価結果と電流密度 10 mA cm^{-2} から電圧降下における各々の寄与を算出したところ、いずれに寄与分も 0.3 V となり上記結果に近い値を示した。

本章では、Li₄Ti₅O₁₂ で被覆した LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 正極活物質を用いて作製した電池が、既報^{2,4)} の LiCoO₂ を用いた結果よりも良い性能を示すことを明らかにした。Co 系の正極活物質と Ni をベースとした活物質のリチウムイオンの拡散速度を比べると Co ベースの活物質の方が速いことが知られている。¹⁰⁾ したがって本章の結果は、硫化物系固体電池における出力特性を決める要因は正極活物質中のリチウムイオンの拡散速度よりも、電解質との界面抵抗 (電荷移動抵抗) が主であることを意味しているともいうことができる。また、これまでの検討の過程で LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ は表面被覆を行わない状態でも比較的高い出力特性を示す (図 3.5) ことが判明した。比較のため図 3.8 に未被覆の LiCoO₂ を用いた固体電池の出力特性について検討した結果を示す。

表面被覆処理を行っていない LiCoO₂ を用いた電池の場合、 5 mA cm^{-2} の放電密度で 10 mAh g^{-1} 程度しか容量が得られないのに対して、同じく表面被覆処理なしの LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ では 10 mA cm^{-2} において 80 mAh g^{-1} にも達する容量が得られた。参考文献 11 では硫化物固体電解質を用いた固体電池において、正極活物質の LiCoO₂ に Al をドーピングすることにより、電解質と活物質との界面の抵抗が減少し、電池性能に好影響を与えるということを報告しているが、Al を含まない

Ni 系正極ではこのような高い出力性能が報告されたことはなく、^{12,13)} 本章において使用した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ についても含有する Al が電池性能に対して大きく影響していることが示唆された。

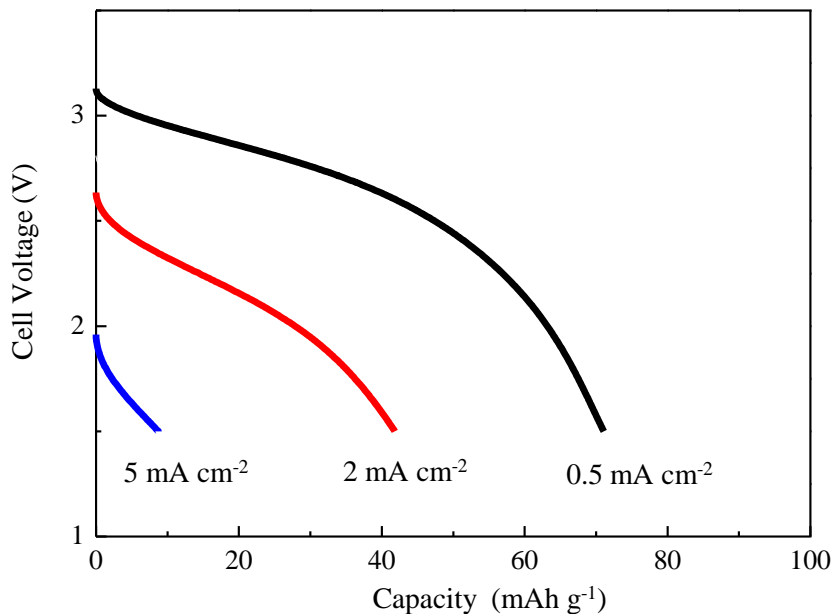


図 3.8 $\text{LiCoO}_2 / 70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック / In セルの放電曲線

3.4 まとめ

正極活物質として Ni をベースとした $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と硫化物固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池において、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ にて被覆し、その次のステップでの焼成温度を最適化することによって実用化レベルに匹敵する高出力特性が実現できることを明らかにした。さらに、正極活物質中の Al が電池の高出力化に大きな影響を与えている可能性を示した。

3.5 参考文献

- 1) K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, R. Kanno, *Solid State Ionics*, **158**, 269 (2003).
- 2) N. Ohta, K. Takada, L. -Q. Zhang, R. -Z. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006).
- 3) N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. -Q. Zhang, R. -Z. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1486 (2007).
- 4) K. Takada, N. Ohta, L. -Q. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. -Z. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Solid State Ionics*, **179**, 1333 (2008).

- 5) Y. Itou, Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **146**, 39 (2005).
- 6) H. Kondo, Y. Takeuchi, T. Sasaki, S. Kawauchi, Y. Itou, O. Hiruta, C. Okuda, M. Yoneyama, T. Kamiyama, Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **174**, 1131 (2007).
- 7) S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, T. Esaka, *Solid State Ionics*, **123**, 165 (1999).
- 8) S. Hayashi, S. Hatano, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 378 (1994).
- 9) A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, A1 (2008).
- 10) K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi, T. Kanashiro, *Solid State Ionics*, **135**, 143 (2000).
- 11) X. X. Xu, K. Takada, K. Watanabe, I. Sakaguchi, K. Akatsuka, B. T. Hang, T. Ohnishi, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **23**, 3798 (2011).
- 12) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 284 (1995).
- 13) N. Machida, H. Maeda, H. Peng, T. Shigematsu, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A688 (2002).

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4章

Li₂S-P₂S₅系硫化物固体電解質の高イオン伝導化

4.1 緒言

リチウムイオン電池は、その性能の高さから携帯電話やモバイル PC、デジタルカメラ等の様々な小型機器に使用され、さらに昨今ではハイブリット自動車等の大型用途への検討も進んでいる。¹⁾しかし、電池の大型化が進めば、第1章でも述べたように安全性の担保が非常に重要な課題としてクローズアップされる。このような問題を抜本的に解決する方策として電池の電解質部分を固体化することによる電池の全固体化があげられる。²⁾第2章、第3章で述べたとおり、電池の全固体化を実現するためには、高いイオン伝導率を持つ固体電解質を用いる必要がある。³⁻⁶⁾このような背景の中、伝導率を向上させる研究が精力的に行われ、70Li₂S-30P₂S₅系において $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える伝導率を示す電解質が開発された。⁷⁾

一方、thio-LISICON と呼ばれる Li₂S-P₂S₅-GeS₂ 系硫化物では Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ の組成で $2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ⁸⁾の高いイオン伝導率が報告され、その後さらなる研究により Li₁₀GeP₂S₁₂ では $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ⁹⁾という現行のリチウムイオン電池に使用されている電解液に匹敵するイオン伝導率を発現するまでに至っている。また、70Li₂S-30P₂S₅系結晶化ガラス(ガラスセラミック)においてもゲルマニウム (Ge) を添加することにより $5.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ¹⁰⁾の値が報告された。しかしこれらの Ge を含む系は耐還元性に劣り、グラファイトなどの卑な電位を示す負極活物質と組み合わせることができない。第2章では $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 前半のイオン伝導率を持つ固体電解質を用いて黒鉛/LiCoO₂ 構成の全固体電池が動作することを確認したが、さらに性能を向上させるため $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 後半から $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ に及ぶ伝導率を持つ上記固体電解質を用いようとするとう黒鉛と LiCoO₂ 構成をとることができなくなるという問題に直面することとなる。本章では、固体電解質の伝導率を向上させるにあたり、電解質の粒界抵抗に焦点を当てた。

酸化物系固体電解質では一般的に粒界抵抗が非常に高く、結晶格子内のイオン拡散は高速でバルクのイオン伝導率は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台を示すものがあるにもかかわらず、このような固体電解質の焼結体における粒界を含めた全イオン伝導率は $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ まで低下してしまうことが知られている。¹¹⁻¹³⁾本章では、硫化物系固体電解質においても同様の現象が起きると仮定した。これまでは硫化物固体電解質は柔らかく、焼結過程を経ない圧粉状態でも高いイオン伝導率が得られており、伝導率に対する粒界の抵抗の寄与は大きくはないと考えられていた。しかし、バルクの伝導率が電解液に匹敵する高いイオン伝導率 ($> 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) に近づくと粒界抵抗の寄与を無視することができなくなり、低抵抗の電解質層とするためには粒界の抵抗を低減する必要があると考えた。本章ではこの仮説に基づき、さらなるイオン伝導率の向上を試みた。以下に結果を述べる。

4.2 実験方法

4.2.1 電解質合成

電解質の合成は第2章、2.2.1記載の同じ方法、装置を使用して行った。

4.2.2 構造および熱特性評価

4.2.2.1 XRD 測定

得られたガラスおよびガラスセラミックの XRD による相同定はリガク製 SmartLab を用いて行った。

4.2.2.2 熱分析

熱分析はパーキンエルマー製の DSC1 を用い、昇温速度は $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で室温 \sim 400 $^{\circ}\text{C}$ までで行った。この結果から、 T_g (ガラス転移温度) と T_c (結晶化温度) を決定した。

4.2.2.3 試料の微細形状・組織観察

試料の微細構造・組織の観察は第3章、3.2.3に記載した走査型電子顕微鏡と同じ装置を使用した。

4.2.3 電気化学的評価

イオン伝導率測定および CV 測定は、第2章、2.2.3に記載した同じ電気化学セル、測定装置を使用し同様の方法で行った。イオン伝導率の測定温度範囲は $-35\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。電子伝導性の評価では、第2章、2.2.3に記載した同じ測定治具を用い、これに試料量 0.1 g の成形したペレットをステンレス板で挟むように配置し電気化学セルを作製した。このセルに 1 V の電圧を 1200 秒間印加した際に流れる電流値を測定した。測定にはポテンショ/ガルバノスタット (ソーラトロン社製 1286) を使用した。

4.2.4 電池性能評価

本章で作製した固体電解質の全固体電池中での性能を把握するために、グラファイト電極を用いた半電池を第2章 2.2.4記載の電気化学セル、条件、方法にて作製した。半電池性能評価は同様に第2章 2.2.4記載の方法を用いて行った。作用極と対極にはグラファイトと In-Li 箔をそれぞれ用いた。充放電試験は北斗電工製 HJ1001SM8A を使用した。動作電圧範囲は $-0.62\sim 1.5\text{ V}$ とし、充電電流密度は 0.5 mA cm^{-2} 、放電電流密度は 10 mA cm^{-2} にて評価を行った。

4.2.5 イオン伝導率測定

4.2.5.1 測定用試料ペレットの作製方法

検討に用いた試料は以下のように作製した。

① 融着試料の作製

融融急冷法により得られた電解質を用い、ガラス状態のままペレット化し、結晶化温度より高い 280 $^{\circ}\text{C}$ で2時間、熱処理を行った。この熱処理過程でガラスセラミック化(高イオン伝導相の析出)と融着現象を同時に促進させ、得られた試料を用いてイオン伝導率の測定を行った。図 4.1 には同じ熱処理工程、すなわち融着処理を行ったガラスセラミックの XRD データを示す。このデータから $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相が析出していることが確認できた。¹⁴⁾

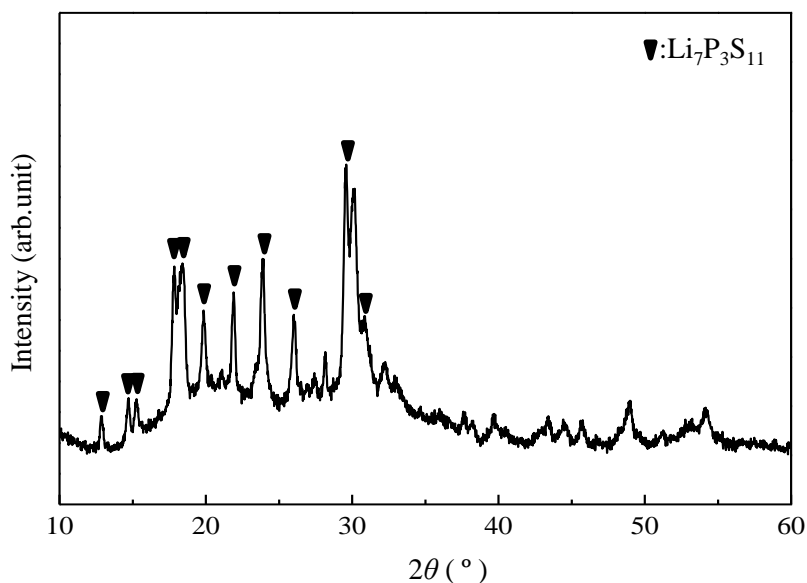


図 4.1 70Li₂S–30P₂S₅ ガラスセラミックの XRD データ

②非融着試料の作製

比較のため、上記同様のガラスを用い、粉体のまま熱処理を行った試料を合成した。熱処理は上記と同じく 280 °C、2 時間で行った。熱処理終了後、この粉体を室温でペレット化し、上記同様に伝導率の測定を実施した。

4.2.5.2 電解液のイオン伝導率評価

融着した 70Li₂S–30P₂S₅ ガラスセラミックのイオン伝導率の比較として、リチウムイオン電池に一般的に使用されている電解液のイオン伝導率測定を行った。測定した電解液を表 4.1 に示す。

表 4.1 イオン伝導率評価を行った電解液の種類

| 略号 | 電解質 | モル濃度 (mol L ⁻¹) | 溶媒 (体積比) |
|----------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 3EC7DMC/1M PF ₆ | LiPF ₆ | 1 | エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート 3 : 7 |
| 3EC7C/1M PF ₆ | LiPF ₆ | 1 | エチレンカーボネート:プロピレンカーボネート 3 : 7 |
| 3EC7DEC/1M PF ₆ | LiPF ₆ | 1 | エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート 3 : 7 |

4.3 結果と考察

4.3.1 70Li₂S-30P₂S₅ 固体電解質のイオン伝導率測定および電気化学的評価

融着現象の有無を確認するため、熱処理前後のペレットの断面を SEM により観察した (図 4.2)。熱処理前のガラス (電解質) の状態で加圧成型し、その後 280 °C で熱処理を行ったペレットでは密に電解質粒子同士が融着している状態が観察された。一方、当然のことながら、粉体の状態で熱処理後に成型した試料では、粒界の融着は認められなかった。

これら試料について測定したイオン伝導率の温度依存性の結果を図 4.3 に示した。また、このアレニウスプロットの傾きから、伝導の活性化エネルギー (E_a) を算出した。

その結果、融着処理により粒界をなくしたガラスセラミックは室温 (25 °C) で $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ というこれまでにない非常に高いイオン伝導率を示すことが明らかとなった。これに対して、融着処理を行っていないガラスセラミックの伝導率は室温で $1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。さらにベースとして用いたガラスのイオン伝導率を測定したところ $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 台であった。このことからガラスセラミック化により 2 桁、融着処理によりさらに 1 桁イオン伝導率が改善できたことが分かった。次に -35 °C におけるナイキストプロットを図 4.4 に示す。

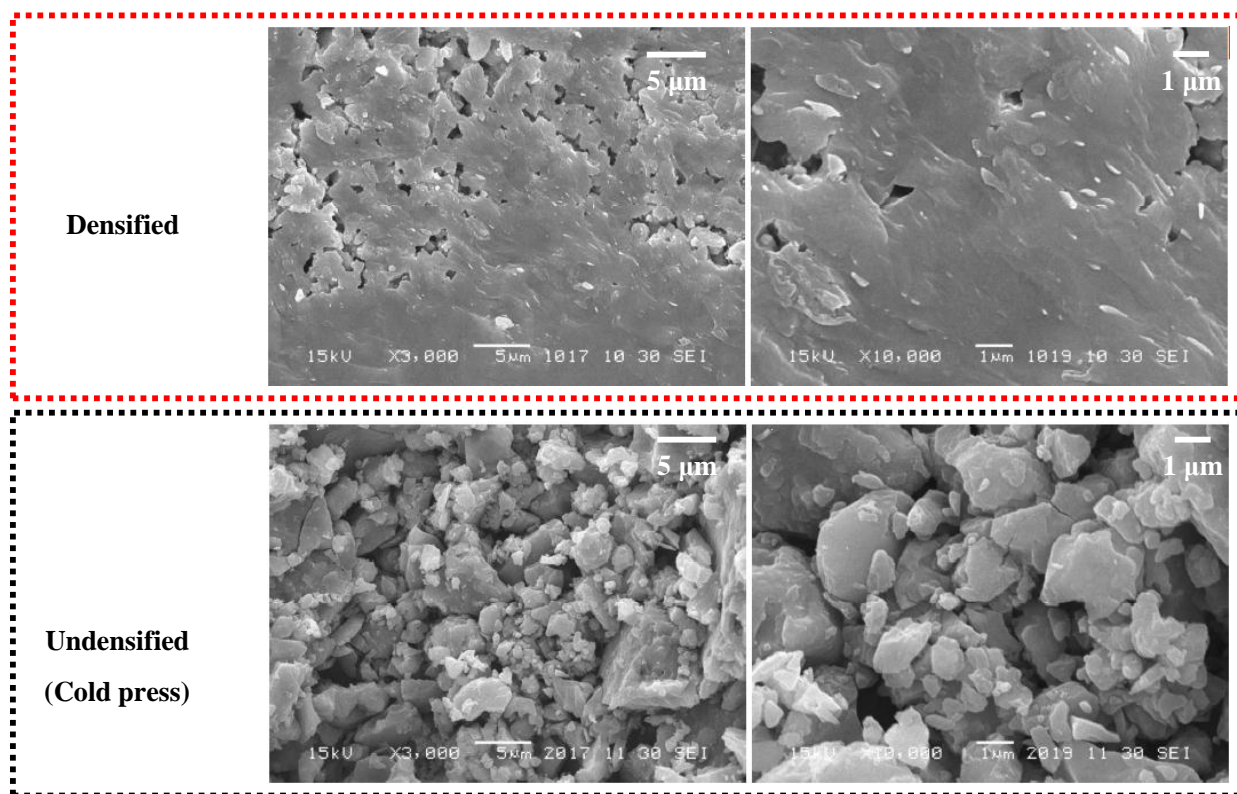


図 4.2 SEM によるイオン伝導率測定後のペレット断面観察

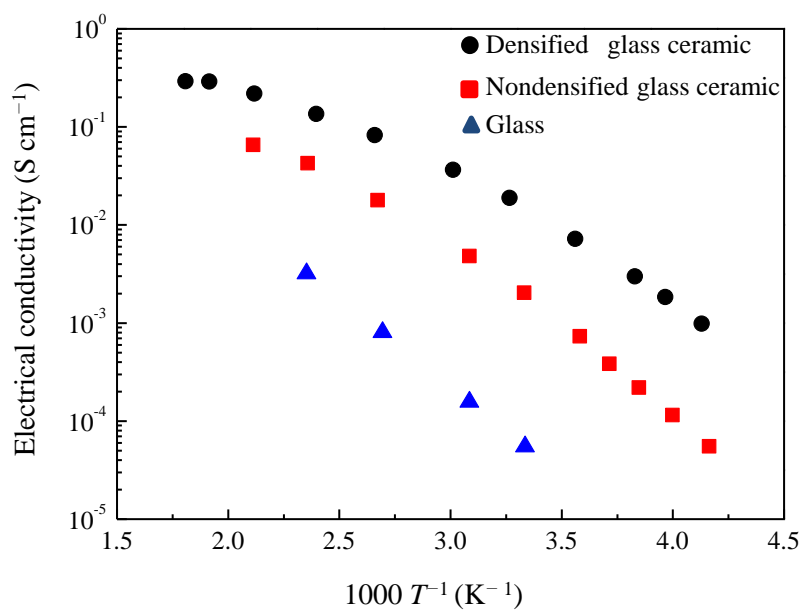


図 4.3 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスとガラスセラミックの融着試料と未融着試料と出発ガラス材料のイオン伝導率の温度依存性

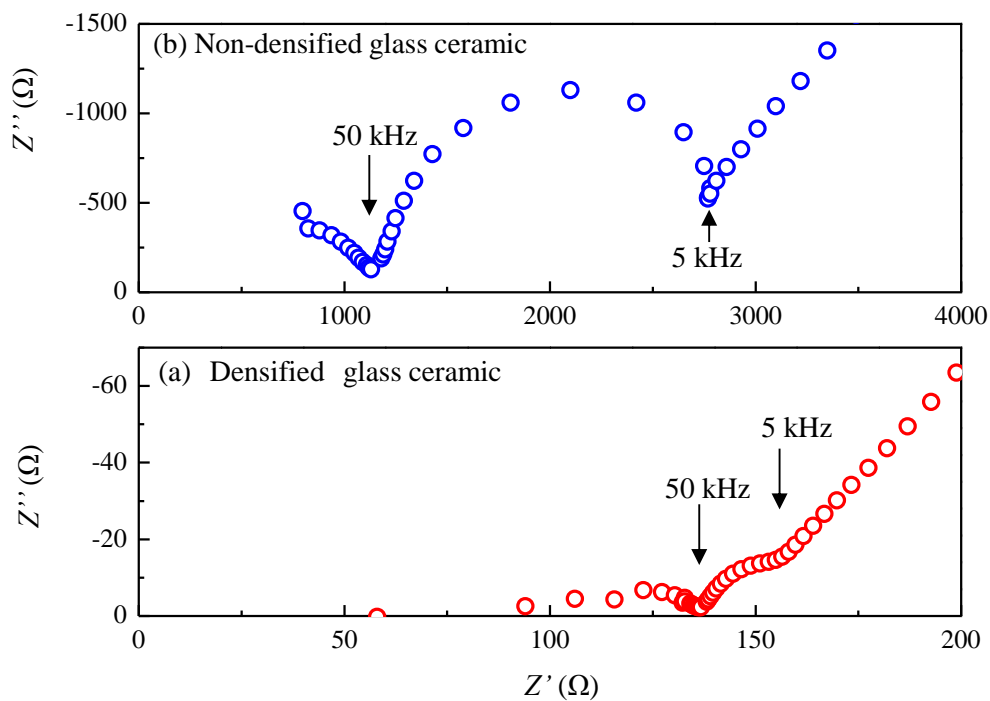


図 4.4 -35 °C における(a)融着、(b)非融着ガラスセラミックのナイキストプロット

-35 °C において得られた融着試料と非融着試料のナイキストプロットには、ともに2つの半円弧が観察された。これら半円弧の高周波側 (50 kHz) は電解質粒子内部 (バルク) のイオン伝導による成分、低周波数側 (5 kHz) は粒界抵抗の寄与による成分と考えられる。この結果から、融着した試料については粒界による抵抗が非融着試料に比べ 50 分の 1 程度まで大きく減少し、高いイオン伝導率の発現につながったことが明らかになった。

次に、図 4.4 で示したように粒内 (バルク) と粒界のイオン伝導の寄与が明確に現れる室温以下で取得したナイキストプロットから算出したバルクと粒界のイオン伝導率の温度依存性を調べた。図 4.5 は 280 °C で融着した試料 (Glass ceramic densified at 280 °C) ならびに結晶化ガラスを加圧成型した非融着試料の全伝導率 (total (bulk + grain boundary)), ならびに非融着試料の全伝導率におけるバルクと粒界の寄与を示したものである。ただしこの図において、バルクと粒界の寄与はナイキストプロットに現れた各々の抵抗値を全伝導率算出に用いたオーム則に便宜的にあてはめて伝導率の形で示したものである。さらに、このアレニウスプロットから各成分の活性化エネルギーを算出し、イオン伝導率に対するバルクと粒界の寄与を考察した。

非融着試料の粒内のイオン伝導に由来する活性化エネルギーは 28 kJ mol⁻¹、粒界のイオン伝導に由来する活性化エネルギーは 48.5 kJ mol⁻¹であった。一方、融着ガラスセラミックでは、非融着ガラスセラミックと異なりナイキストプロットの成分の分離は難しく、図 4.5 には粒内および粒界の両方の影響を含んだ全伝導率のみを示したが、この全伝導率から算出した活性化エネルギーは 26 kJ mol⁻¹であった。以上のように、融着試料の活性化エネルギーは非融着ガラスセラミックの粒内成分の活性化エネルギーとよく一致することから、熱処理による融着の過程で固体電解質自体の構造変化などによりリチウムイオン伝導率が高まっているのではなく、粒界に起因する抵抗の低減が大きく全伝導率の向上に影響していることが示唆された。しかし、上記に示された非融着試料の粒界由来の活性化エネルギーから考察すると、室温付近の伝導率に対する粒界抵抗の寄与は小さいと考えられる。

一方、図 4.2 において、非融着ガラスセラミック試料の SEM 観察の結果から空隙が多く見受けられることから評価試料の緻密性も伝導率に影響を与えると考えられ、融着による高いイオン伝導率の発生は空隙率の低下による緻密性の向上と粒界抵抗の低減の両方の効果によるものと結論付けられる。現時点ではこれらの要因の分離はできておらず、今後の検討が必要である。

本研究以前では、硫化物系固体電解質では粒子間の抵抗は小さくイオン伝導率に与える影響はほとんどないと考えられてきた。しかし、電解質粒子どうしを融着させることによって、これまでにない高いイオン伝導率を発現することを本研究で見出し、電解質のイオン伝導率向上において考慮すべき大きな要因となることを明らかにした。

次に得られた電解質の電気化学的安定性を評価した。結果を図 4.6 に示す。CV データには 0 V 付近のリチウムの溶解、析出による酸化・還元波を除いて、5 V までで反応電流は検出されず、本電解質の電位窓は 5 V 以上の広い電位窓を有することが確認された。

次に、本電解質の電子伝導性について検討した結果を図 4.7 に示す。融着したガラスセラミックペレットを用いて、流れる電流量を測定した結果、ナノアンペア台と極めて微小であり、リチウムイオン伝導率にはほとんど影響を与えない程度であることが判明した。

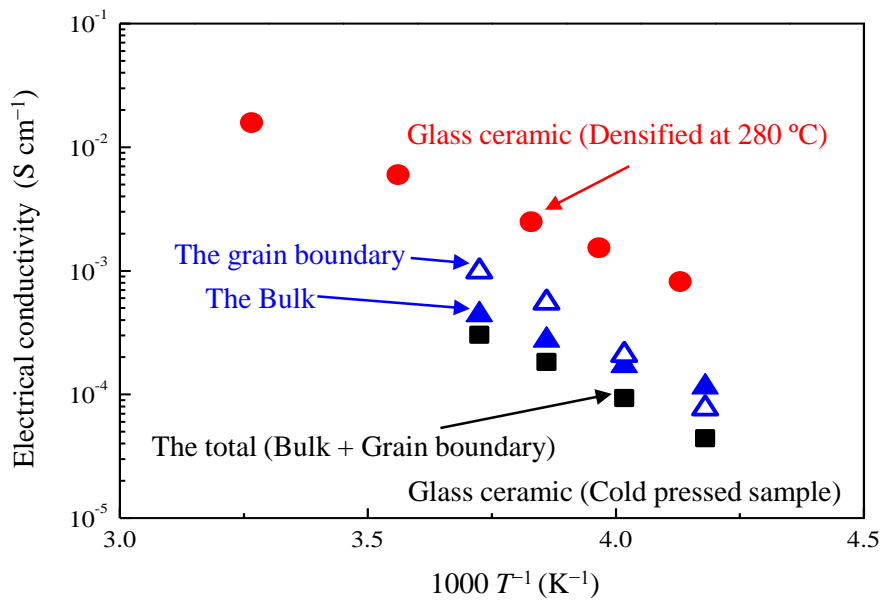


図 4.5 非融着ガラスセラミックのバルク、粒界抵抗およびトータルの伝導率温度依存性

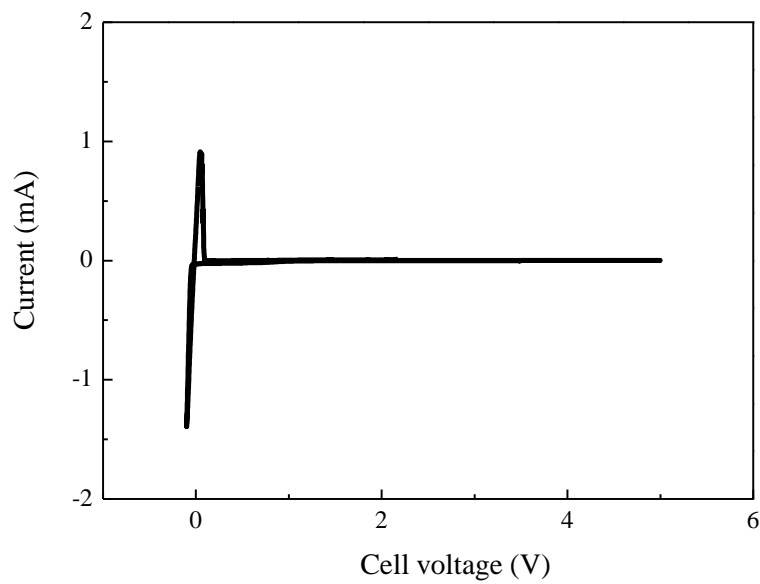


図 4.6 融着 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックのサイクリックボルタモグラム (CV)

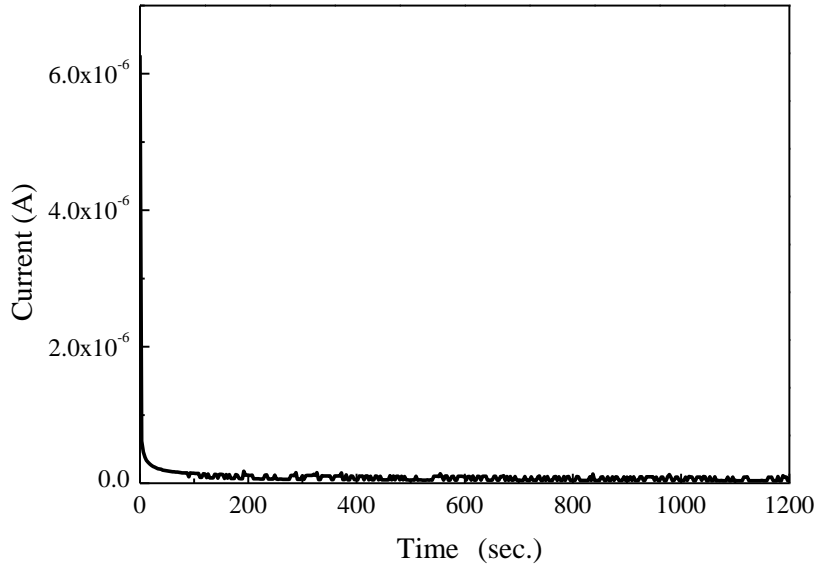


図 4.7 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックの電子伝導性の評価

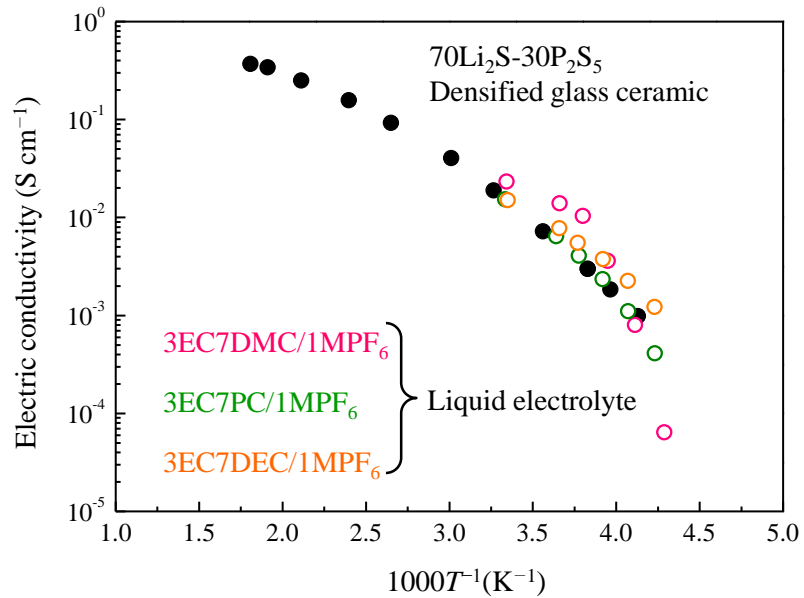


図 4.8 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックの融着試料と液体電解質の伝導率の比較

図 4.8 には比較のために、現行のリチウムイオン電池に使用されている代表的な液系電解質であるエチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC) やプロピレンカーボネート (PC) のイオン伝導率を示した。融着したガラスセラミックの室温におけるイオン伝導率は各液電解質の伝導率とほぼ同等であることが読み取れる。さらに液系電解質のカチオン輸率は高くとも 0.5 程度^{15,16)}であることを考慮すると、本ガラスセラミックが現行の液系電解質を超える性能を持つと結論付けることができる。

4.3.2 融着した 70Li₂S–30P₂S₅ ガラスセラミックを用いた電池性能評価

次に、これまでに得られた電解質を用いて電池性能評価した結果を図 4.10 に示す。用いた電池は以下のように作製した。4.2.4 記載の基本的な作製法に図 4.9 のような操作を加え電池を作製し充放電特性を評価した。まず、絶縁体チューブ (Insulator) に 70Li₂S–30P₂S₅ ガラスとグラファイト合材を投入し 2 層ペレットに加圧成形し、これに熱処理 (280 °C) をしてガラスセラミック化をするとともに融着処理を行った。その後、対極として In-Li を室温で圧着し評価セルとした。

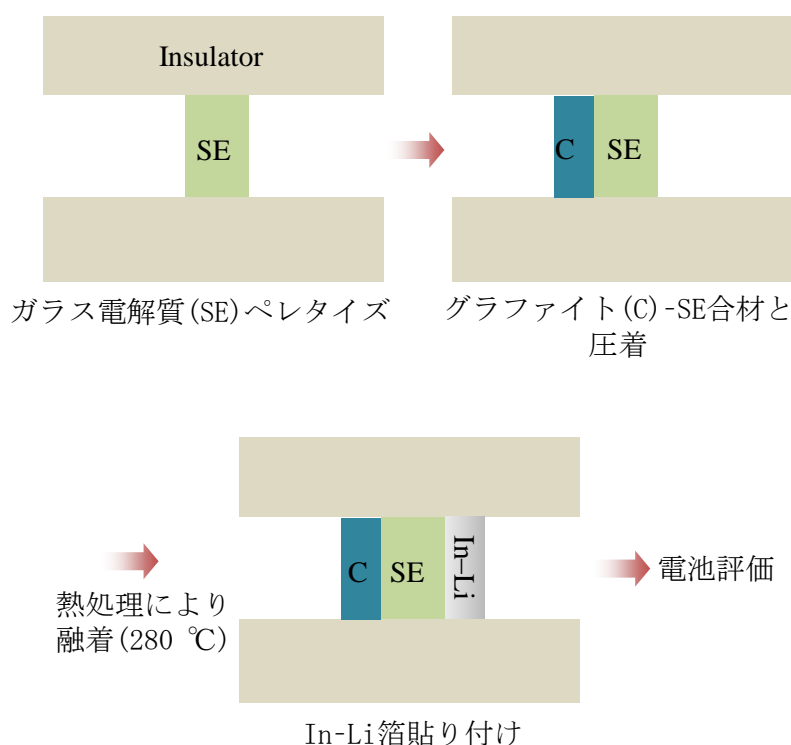


図 4.9 電池の作製法

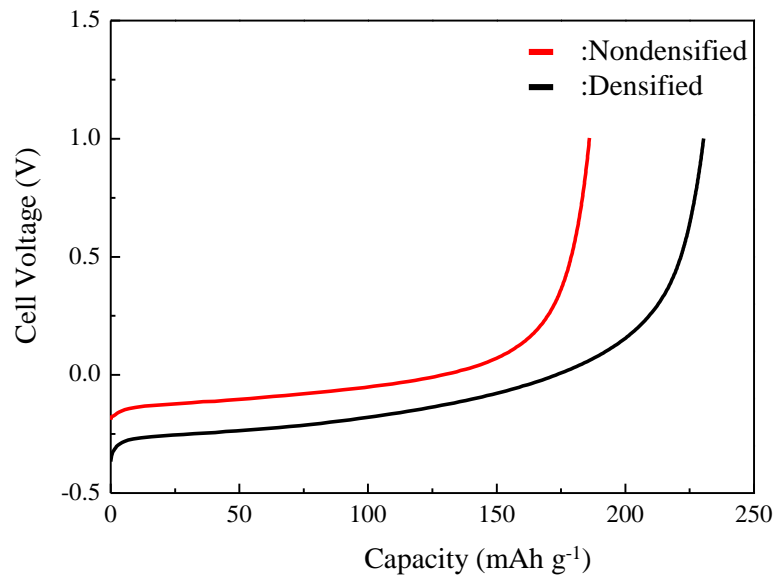


図 4.10 グラファイト / $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック / In-Li を用いた全固体電池の放電曲線 (放電電流密度 10 mA cm^{-2})

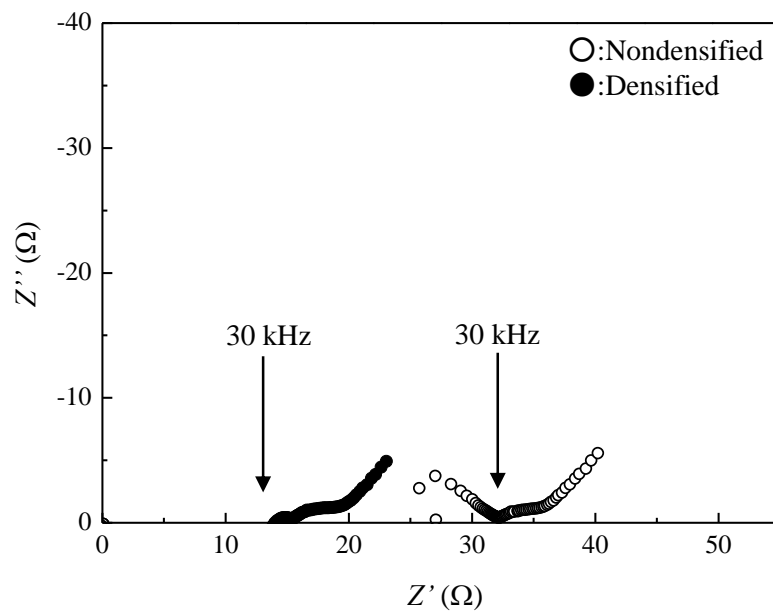


図 4.11 融着処理した $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックを用いた電池セルと未融着の $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックを用いた電池セルのナイキストプロット

電池性能に対する融着処理の効果を調べるために本電池構成を選んだ理由は、融着処理の際結晶化温度以上に熱処理温度を上げなければならないので、酸化物系活物質 (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) を用いると電解質との間で反応が起きてしまい電池性能を低下させてしまうからである。そのため結晶化温度まで加熱してもほとんど変化がないグラファイトを活物質として使用した。対極の In-Li 箔はそれ自体が室温で非常に柔らかく、圧着しただけで、電解質との界面が取れるという利点がある。ここでは、放電曲線を示した。

充放電試験の結果、融着させた場合はオーム損が小さく、放電容量も 230 mAh g^{-1} と融着させない場合と比べ 25 %程度向上した。

さらに、上で充放電評価に使用したセルのインピーダンス評価の結果 (図 4.11)、融着処理した電解質を用いた電池の電解質層由来の抵抗値 ($> 30 \text{ kHz}$) は 14Ω であった。それに対して、未融着の電解質を用いた電池においては 32Ω であったことから、電解質の融着処理により粒界抵抗が低減され電解質層の抵抗値が大幅に低下したことが裏付けられ、これが電池性能の向上に大きく寄与したと考えられる。

4.4 まとめ

本章では粒界抵抗に着目して、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの高イオン伝導化を試みた。その結果、電解質粒子同士の融着により粒界抵抗が低減し、 $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という極めて高いイオン伝導率を実現した。これは、上記組成のガラスを熱処理することにより、電解質粒子の融着と高イオン伝導結晶の析出が同時に進行したためである。析出した結晶はこれまでに報告されている $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶であり、本結晶が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 台を超える高いイオン伝導性を有していることが明らかになった。さらに、CV 測定から、本ガラスセラミックは電池材料として充分使用できることが確認された。さらに、一般的な液体の電解質との性能比較では、イオン伝導率は同等であり、カチオン輸率を考慮すると、液体電解質を超える性能を示すことが明らかになった。本研究により硫化物系固体電解質でもイオン伝導率が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超えるようになると、粒界抵抗が影響してくることが明らかになった。ただし、測定試料中に存在する空隙のイオン伝導率に対する影響も考慮する必要があることから、より深い理解は今後の研究に俟つ必要がある。

4.5 参考文献

- 1) B. Scrosati, *Nature*, **373**, 557 (1995).
- 2) K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, R. Kanno, *Solid State Ionics*, **158**, 269 (2003).
- 3) R. Mercier, J. -P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics*, **5**, 663 (1981).
- 4) A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Ionics*, **18-19**, 351 (1986).
- 5) J. H. Kennedy, *Mater. Chem. Phys.*, **23**, 29, (1989).
- 6) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001).
- 7) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **17**, 918 (2005).
- 8) R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001).
- 9) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011).
- 10) K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids*, **38-39**, 271 (2009).
- 11) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Solid State Ionics*, **40-41**, 38 (1990).
- 12) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Solid State Ionics*, **47**, 257 (1991).
- 13) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Ionics*, **70-71**, 196 (1994).

- 14) H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **178**, 1163 (2007).
- 15) F. Croce, A. D'Aprano, C. Nanjundiah, V. R. Koch, C. W. Walker, M. Salomon, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 154 (1996).
- 16) K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, M. Cirilo, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 519 (1999).

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

5.1 緒言

これまでの全固体リチウムイオン電池の実用化を目指した研究において大きな比重を占めてきたのは、固体電解質の高イオン伝導化であった。¹⁻⁶⁾ その取り組みの中で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高いイオン伝導率を達成した硫化物系固体電解質は、チオリシコンと呼ばれる $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 系と $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックの二種類であり、イオン伝導率はそれぞれ最高で $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ⁷⁾ と $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (第4章記載) である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックは $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ の組成でガラスを合成し、その後の熱処理により $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相を析出させたものである。この結晶相が高いイオン伝導率を示すためにイオン伝導率は向上し、この材料を最初に報告した論文では $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の値が記されている。⁸⁾ また本論文の第4章で示したように、適切な熱処理を施すことでこのガラスセラミックの粒子同士を融着すると、 $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の非常に高いイオン伝導率が発現する。すなわちこの高イオン伝導率は、熱処理により析出してくる高イオン伝導性の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶相の高い伝導率とともに、電解質粒子間が融着することによる粒界抵抗の低減と緻密化がもたらしたものである。しかしながら、融着するには高い温度(結晶化温度以上、 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度)での熱処理が必要である。したがって、固体電解質が電極活物質と接合された状態にある全固体電池においてこの融着状態を実現しようとする、熱処理過程において固体電解質が正極活物質と反応を起こしてしまい、その結果伝導率の向上を電池性能につなげるまでには至っていない。すなわち、融着は固体電解質層単独のイオン伝導率を向上させるものではあるものの、電池性能向上につなげていくためには別の方法によりイオン伝導率を高める必要があるといえる。

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックのイオン伝導率を取り扱った論文では、析出結晶相は同じ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶であるにもかかわらず、 $2.3 \sim 5.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ⁸⁻¹²⁾ の範囲の様々なイオン伝導率の値が記載されている。これらの研究における材料のキャラクタリゼーションは XRD やラマン分光による相同定が主であり、材料中に存在する各相のイオン伝導率に対する寄与が定量的に論じられることはなかった。そこで $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶の存在を定量的に評価できれば、融着による粒子界抵抗の低減以外のイオン伝導率向上のための手法を見出すことができるのではないかと考えた。

本章では局所構造を定量的に評価することが可能な固体 ^{31}P MAS-NMR を用い、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質中における構造単位の定量化からガラスセラミックの中の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶相の存在比、すなわち結晶化度を算出し、これとイオン伝導率との関係を明らかにする。そして、導き出された結果から、今後の固体電解質の開発の方向性を明らかにすることを本章の目的とした。以下に結果を述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 電解質の合成

$x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ において $x=65\sim 80$ 組成のガラスの合成は第3章、3.2.2に記載した、方法、装置を使用して行った。また、 $x=70$ 組成のガラスについては粉体を $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理することでガラスセラミックを合成し結晶化度評価に用いた。操作はアルゴン雰囲気下において行った。

5.2.2 XRD 測定

測定は第4章、4.2.2.1に記載した同じ装置を使用し、同じ方法で行った。

5.2.3 イオン伝導率測定

測定は第2章、2.2.3に記載した同じ電気化学セル、装置を使用して同じ方法にて行った。

5.2.4 ^{31}P MAS-NMR 測定・評価

^{31}P MAS-NMR スペクトル測定は日本電子(株)製JNM-CMXP302 NMR 装置を用い、共鳴周波数 300 MHz 、MAS回転数 8.6 kHz 、 90° パルス幅 $4\text{ }\mu\text{s}$ 、自由誘導減衰 (free induction decay: FID) 測定後の待ち時間 (pulsing decay: PD) を $T_{1\rho}$ (^{31}P の緩和時間) の5倍に設定し測定を行った。 ^{31}P 横緩和時間の測定はスピンエコー法を用いて行った。図5.1にはNMR測定のシーケンスを示した。ここで τ はエコー時間を示す。

5.3 結果と考察

5.3.1 熱処理条件とイオン伝導率の関係

高イオン伝導性ガラスセラミックはメカニカルミリング法により得られたガラスを熱処理し、高イオン伝導性準安定結晶を析出させることにより得られる。表5.1には得られたガラスセラミックのイオン伝導率および活性化エネルギーと各熱処理温度を示した。なお、いくつかの試料は超イオン伝導体でしばしばみられるような非アレニウス型の温度依存性を示すため、イオン伝導率と活性化エネルギーは図5.2で示したようにアレニウスプロットにおける $25\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲のデータを回帰分析することにより算出した。

表5.1から $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックのイオン伝導率は熱処理条件に大きく依存していることが分かる。ガラスを $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、240時間熱処理した以外の試料のイオン伝導率は 10^{-3} S cm^{-1} 台であり、熱処理条件の違いによる伝導率のばらつきの範囲は $1.9\sim 3.1\times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ であった。このような伝導率の差はアレニウスプロット上で見ると小さいが、電池性能に与える影響は大きく、¹³⁾ そのため高性能な全固体電池を開発しようとする際には、イオン伝導率にこのような違いをもたらす支配因子をも明らかにすることが重要である。

異なる熱処理条件により得られた $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの結晶構造と伝導率との関係を明らかにするためにガラスセラミックの XRD 測定を行った (図5.3)。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、240時間熱処理を行った試料の XRD パターンはその他の試料と異なるパターンを示した。これは、 Li_3PS_4 および $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 構造に帰属できることから、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、240時間熱処理を行った試料は、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶相 (第2章参照) がこれらの安定相に転移したと考えられ、実際に表5.1記載で示したイオン伝導率も Li_3PS_4 結晶相で報告されたイオン伝導率は室温で 10^{-7} S cm^{-1} 台^{14,15)} とよく一致している。以上の結果より、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、240時間熱処理した試料では、一旦析出した高イオン伝導性結晶である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相が安定相に変化したため、伝導率が低下したものと考えられる。

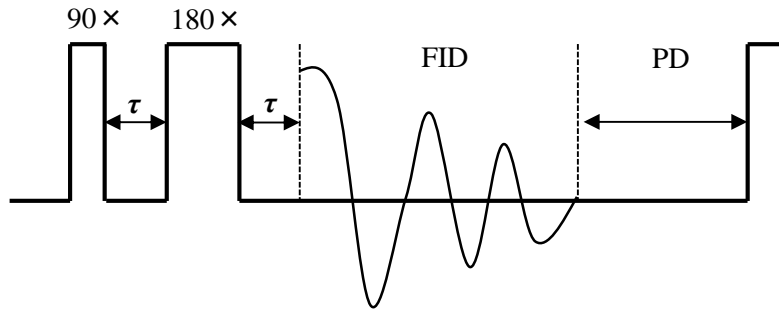


図 5.1 固体 ^{31}P MAS-NMR 測定シーケンス

表 5.1 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの各熱処理条件におけるイオン伝導率と活性化エネルギー

| 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 処理時間 (h) | イオン伝導率 (S cm^{-1}) | 活性化エネルギー (kJ mol^{-1}) |
|------------------------------|-------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 200 | 5 | 1.9×10^{-3} | 15.7 |
| 300 | 1 | 2.0×10^{-3} | 17.2 |
| 300 | 2 | 3.1×10^{-3} | 15.0 |
| 300 | 3 | 1.9×10^{-3} | 16.6 |
| 300 | 240 | 8.7×10^{-7} | 48.3 |

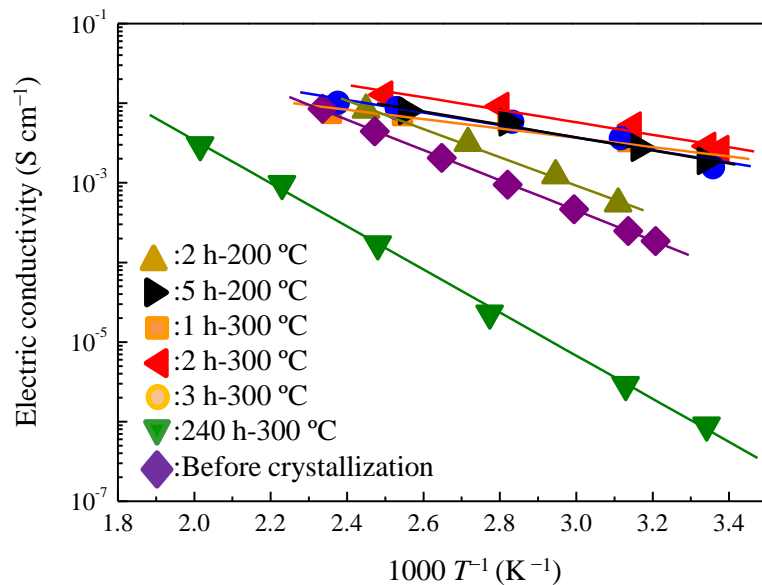


図 5.2 各熱処理条件で得られた $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの伝導率温度依存性

一方、その他試料はすべて同様な XRD パターンを示している。これらの回折パターンは $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相に帰属可能であり、熱処理を行うことによりこの準安定結晶相が析出したことを示している。

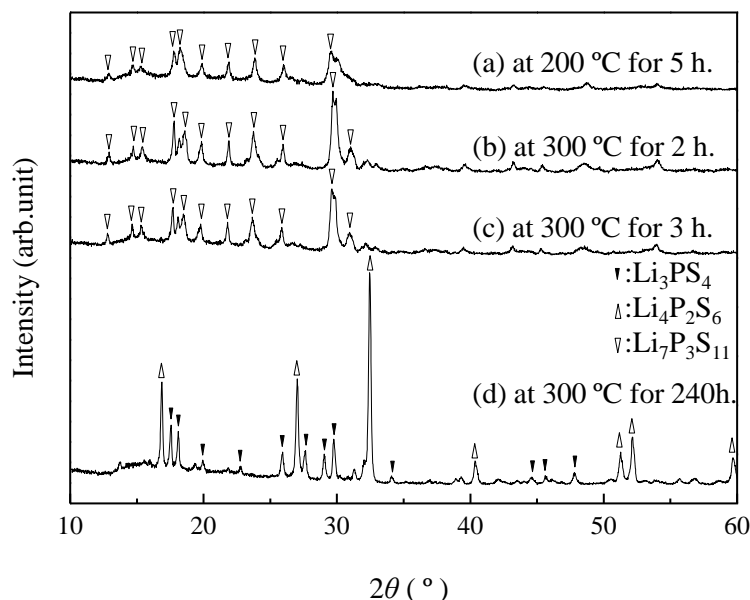


図 5.3 各熱処理条件で得られた $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの XRD データ

図 5.3 に示した XRD データでは、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、240 時間熱処理した試料を除いて結晶相はいずれも $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ であり、熱処理条件の違いによる伝導率の変化を析出する結晶相の違いとして説明することは妥当ではない。以上のことから、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の伝導率への寄与を明らかにするためには結晶化度の定量化が必要であると考えた。そこで、ガラスセラミックの構造と伝導率との関係を明らかにすべく、局所構造の定量分析が可能な ^{31}P MAS-NMR を用いて検討をし、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶成分の結晶化度を算出して熱処理条件による結晶化度の変化を明らかにし、さらにイオン伝導率との関係を導き出すことを試みた。

5.3.2 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスおよびガラスセラミックのピークプロファイルの決定

図 5.4 には各熱処理条件にて得られた $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの ^{31}P MAS-NMR スペクトルを示した。ガラスセラミックの NMR スペクトルは熱処理前の試料に比べそのピークは鋭くなり熱処理の違いによる構造差がより鮮明になると考え測定を行った。

$300\text{ }^\circ\text{C}$ で 240 時間の熱処理を行った試料は、図 5.3 の XRD 測定結果と同様にその他の試料とはまったく異なる NMR スペクトルを示した。XRD 測定の結果から、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ で 240 時間の熱処理を行った試料には Li_3PS_4 および $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶が存在していることが分かっており、これらには PS_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ 構造単位が含まれている。文献 16 によると PS_4^{3-} と $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ は 88 ppm と 109 ppm にそれぞれピークが現れ、このケミカルシフトとピーク I、II のケミカルシフトが一致することからピーク I および II をそれぞれ PS_4^{3-} と $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ 成分と同定した。

一方、ガラスセラミックには $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 構造が存在していることがこれまでラマン解析¹⁷⁾ や、シンクロトロン XRD¹⁸⁾ 解析によって判明し、さらに $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶中には PS_4^{3-} および $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 成分が存在していることが明らかとなっている。上記のような報告と文献 16 記載の結果とを比較し、図 5.4 記載のピーク III (86 ppm)、IV (90.8 ppm) はそれぞれ、 PS_4^{3-} および $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 構造成分由来のピークと判断した。

300 °C で 240 時間熱処理を行った試料を除いたスペクトルは極めて似通っており、XRD の結果と同様に見 NMR の結果からもイオン伝導率の違いを説明することは難しいように思える。しかしながら、熱処理後に残存するガラス成分の分率が低い場合にもスペクトルに明瞭な違いは現れないはずである。

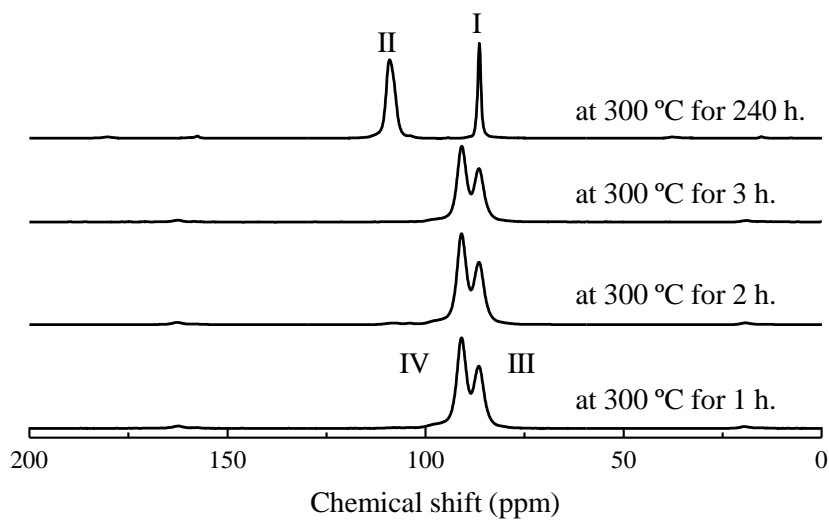


図 5.4 各熱処理により得られた $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックの ^{31}P MAS-NMR スペクトル

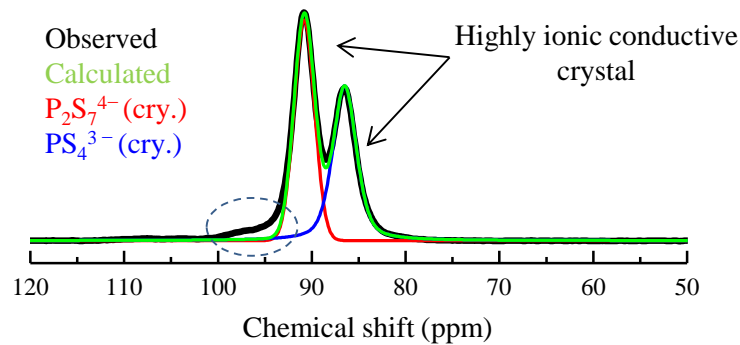


図 5.5 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック (熱処理温度 300 °C, 2 時間) の ^{31}P MAS-NMR スペクトルと波形分離結果

図 5.5 には 300 °C、2 時間熱処理をおこなった、70Li₂S–30P₂S₅ ガラスセラミックの波形分離結果を示す。このスペクトルで明確に現れているものは線幅の狭い 2 本のピークのみであり、この試料中にはガラス成分がほとんど含まれていないものと考えられる。しかし、ガウス関数でフィッティングを行うと、破線部で囲まれた部分がよく一致していないことがわかる。このことから、ガラスセラミック中には結晶成分の他にガラス成分が存在し、この成分由来のシグナルを考慮した波形分離が必要になると考えられる。

そこで次に、通常の評価法では検出が困難な、これらの試料中に含まれるであろう非晶質体の存在を明らかにするため、以下の方法で ³¹P MAS–NMR スペクトルの波形分離を試みた。

文献 16 より Li₂S–P₂S₅ 系ガラス中には PS₄³⁻、P₂S₇⁴⁻ および P₂S₆⁴⁻ 構造単位が存在することが明らかになっており、一方の Li₇P₃S₁₁ 結晶相は PS₄³⁻、P₂S₇⁴⁻ が構造単位から成り立っている。さらに、同じ構造単位も非晶質相と結晶相では異なった共鳴ピークを与えるため、波形分離に際しては合わせて 5 つの構造に由来する成分を考慮することになる。すなわち非晶質性の PS₄³⁻、P₂S₇⁴⁻ および P₂S₆⁴⁻ 成分と結晶性の PS₄³⁻、P₂S₇⁴⁻ に分離する必要がある。そこで以下の手順でそれぞれの構造単位からの共鳴ピークを決定し、それをもとに波形分離を行った。

初めに、Li₂S–P₂S₅ 系ガラス試料を用い、非晶質相における PS₄³⁻、P₂S₇⁴⁻ および P₂S₆⁴⁻ 成分のピーク形状を固体 ³¹P MAS–NMR を用いて決定する。次に 70Li₂S–30P₂S₅ ガラスセラミック中に残存する非晶質相におけるこれらの構造単位からのピークが同じ形状をもつとの仮定の基で、ガラスセラミックから得られたスペクトルを結晶性の構造単位を加味した 5 つの成分に分離する。最後にこの波形分離で得られた結果から、ガラスセラミック中の Li₇P₃S₁₁ 結晶の結晶化度を算出し、Li₇P₃S₁₁ 準安定結晶相のイオン伝導率に対する相関を明らかにした。

まず、図 5.6 に示す xLi₂S–(100–x)P₂S₅ ガラス (65 ≤ x ≤ 80) の ³¹P MAS–NMR 測定結果から、非晶質性の PS₄³⁻、P₂S₇⁴⁻ および P₂S₆⁴⁻ 構造単位が示すピークプロファイルを決定した。x=65 のガラス試料では 90 ppm に 1 本のピークが観測され、x の値が増大するにしたがいこのピークは高磁場側にシフトするとともに、新たなピークが 110 ppm 付近に出現した。すなわち、この組成範囲のガラスには PS₄³⁻、P₂S₇⁴⁻ および P₂S₆⁴⁻ の構造単位が含まれているものと考えられるにもかかわらず、得られたピークの線幅が広く、3 本のピークを明瞭に認めることはできなかった。そこで以下の方法により、³¹P の横緩和時間 (T_{2p}) の差を利用し、各構造単位を由来とするピークの同定を行った。

T_{2p} の検討には図 5.6 でピークが 2 本観察された 75Li₂S–25P₂S₅ ガラスを用いた。ここで、図 5.1 に示したエコー時間 (τ) を変化させてこの試料の NMR スペクトルを測定したところ、図 5.7 に示したようにピーク V と VI の横緩和時間には大きな差があり、ピーク V では 14.8 ms、ピーク VI では 5.6 ms となった。すなわち、ピーク V と VI の緩和時間の間にはおよそ 2~3 倍程度の差があり、エコー時間を 15 ms 以上とすれば NMR スペクトルからピーク VI は消失し、明瞭には認められなかった第 3 の成分が現れるものと期待される。

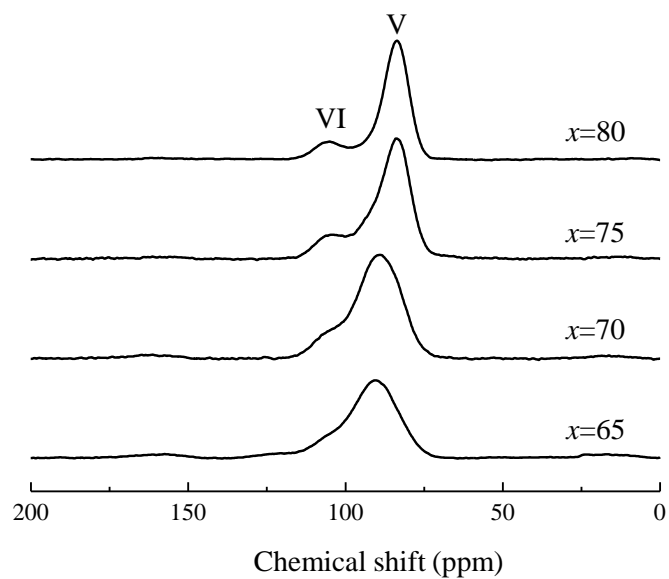


図 5.6 $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス ($65 \leq x \leq 80$) の ^{31}P MAS-NMR スペクトル

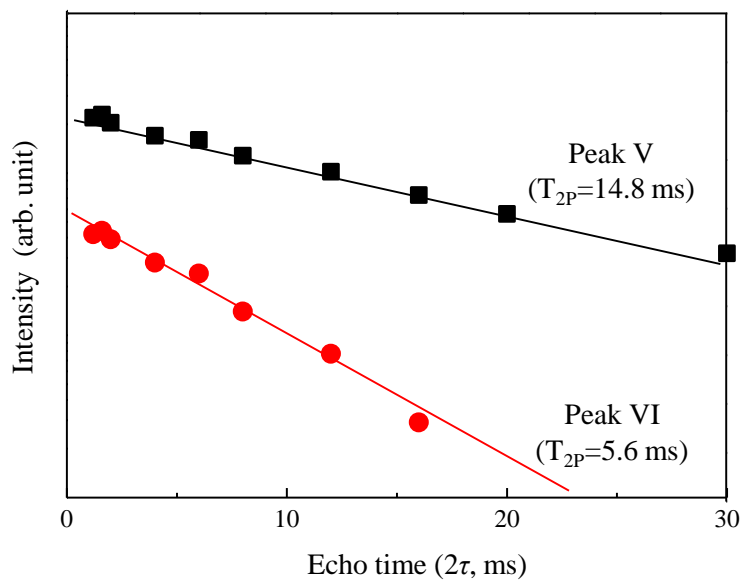


図 5.7 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスのエコー時間(τ)とピーク強度の関係

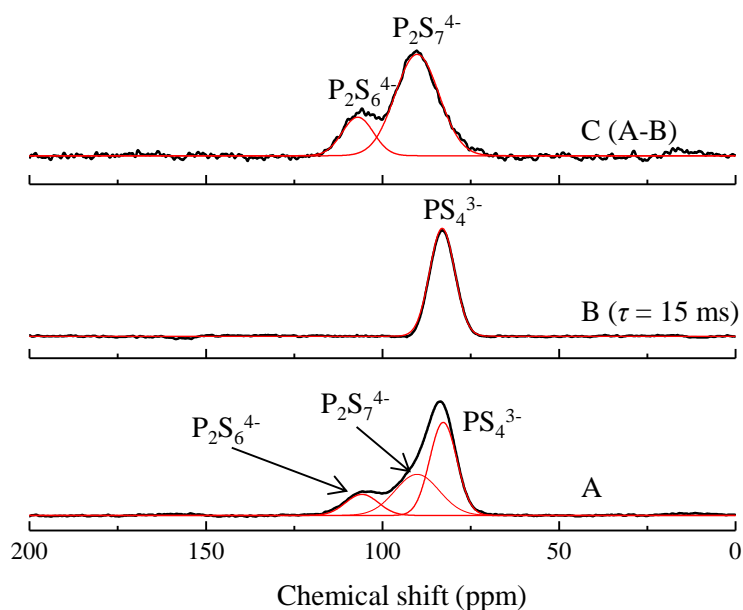


図 5.8 75Li₂S-25P₂S₅ ガラスの ³¹P MAS-NMR ピークの波形分離結果

図 5.8 には 75Li₂S-25P₂S₅ ガラスのエコー時間(τ)0.6 ms で ³¹P MAS-NMR を測定した結果 A および、 $\tau=15$ ms で測定した結果 B を示した。 $\tau=15$ ms で測定した結果、スペクトルに現れるピークは 1 本のみとなり、さらにこのピークは単一のガウス関数でフィッティング可能なものであった。すなわち、このピークは単一の共鳴成分からなるもので、そのケミカルシフト 82.8 ppm から PS₄³⁻ に由来するものと判断した。

このピークが消失するようにスペクトル A とスペクトル B の差分をとったものがスペクトル C である。このスペクトルには 2 つのピークが 90.1 ppm と 106.3 ppm に確認できた。すなわち、スペクトル A では認めがたかったピークがこの差分スペクトルにおいて明瞭に姿を現し、この各ピークのケミカルシフトは既に報告されている P₂S₇⁴⁻ および P₂S₆⁴⁻ 構造単位のものにそれぞれ一致した。以上の結果より、90.1 ppm のピークは P₂S₇⁴⁻ (ガラス) と同定し、106.3 ppm のピークは P₂S₆⁴⁻ (ガラス) と同定した。

次に、組成の異なるガラス試料についても上記と同じ評価を行い、各ピークのケミカルシフトとその線幅を比較したところ、図 5.9 (ケミカルシフト) と図 5.10 (線幅) に示す通りにすべての試料における各成分のケミカルシフトと線幅はほぼ同じ値を示した。このことから Li₂S 組成を変えてもガラス中に存在する構造単位に起因する共鳴ピークのケミカルシフトと線幅は変化しないものと考えられた。

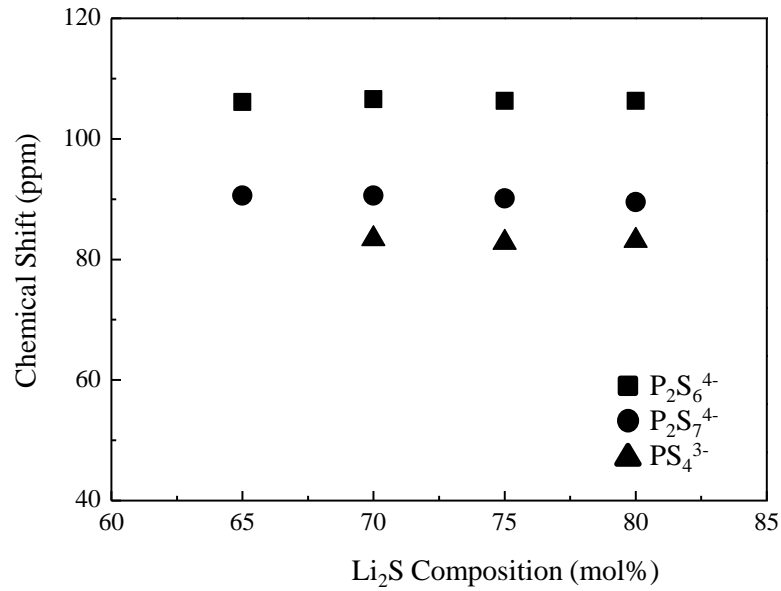


図 5.9 Li₂S-P₂S₅ ガラス (65 ≤ x ≤ 80) の ³¹P MAS-NMR 測定による各成分のケミカルシフト

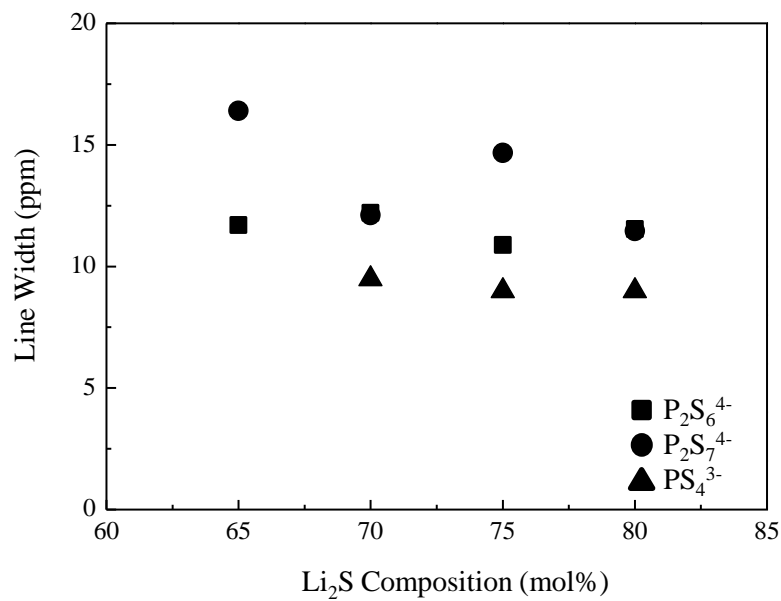


図 5.10 Li₂S-P₂S₅ ガラス (65 ≤ x ≤ 80) の ³¹P MAS-NMR 測定において各成分がもたらすピークの線幅

5.3.3 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックの構造評価および結晶化度とイオン伝導率の関係

5.3.2 では、硫化物ガラス内に存在する構造単位が組成によらず一定の共鳴ピークを示すことを明らかにした。ここでは、70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック中に存在する非晶質相中においても同じピークプロファイルを示すものと仮定し、ガラスセラミックの NMR スペクトルの評価においてもケミカルシフトと線幅を図 5.9 ならびに 5.10 に示した値に固定し、波形分離を行い、ガラスセラミック中に析出している Li₇P₃S₁₁ 結晶相の存在分率を算出した。

図 5.11 にはこれまでの結果を基に 300 °C、2 時間熱処理をおこなった、70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックのガラス成分を考慮した波形分離の結果を示す。ここで、定量的に波形分離のフィッティング性を判断するため、結晶部のみを考慮した場合(図 5.5) とガラス部も考慮に入れた場合(図 5.11) について最小二乗和による残渣評価を行った。観測強度と計算値の最小二乗和の平方根とピーク面積の比として残渣評価を行ったところ、結晶部のみを考慮し波形分離した場合この面積比は 6.4 % であったがガラス成分を考慮した場合は 1.3 % となりガラス成分を考慮した場合の方が良いフィッティングを示すことが明らかになった。このことから、ガラスセラミック中にはガラス成分が確かに存在し、そしてその少量のガラス成分も本章で述べた方法によると定量化できることを見出した。

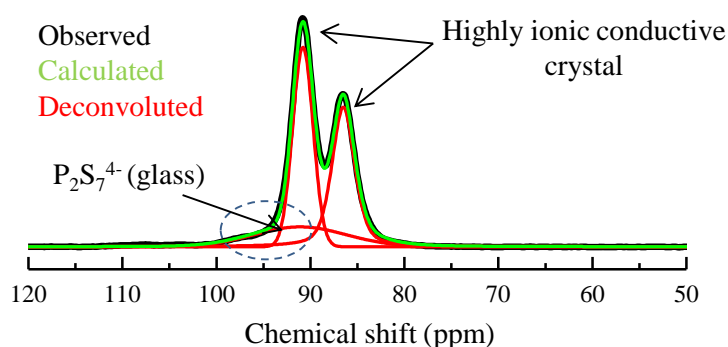


図 5.11 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック (熱処理温度 300 °C, 2 時間) の ³¹P MAS-NMR スペクトルとガラス成分を考慮に入れた波形分離結果

また図 5.12 には、200 °C にて 2 時間熱処理を行った 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック試料のスペクトルを波形分離した結果を示す。波形分離を行った結果には、Li₇P₃S₁₁ 結晶内の構造単位がもたらすピーク成分が小さく、非晶質成分からのものが多く現れた。これは、熱処理温度が低いために結晶化が進行しなかったものと考えられる。この試料のイオン伝導率は $2.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、Li₇P₃S₁₁ 結晶相の分率が低いために伝導率も低くなったものと結論付けられる。

次に、Li₇P₃S₁₁ 結晶の結晶化度とイオン伝導率の関係を検討した。結晶化度は NMR 測定結果を基に各成分の分離を行い、各成分のピーク面積を以下の式 5.1 に代入して算出した。

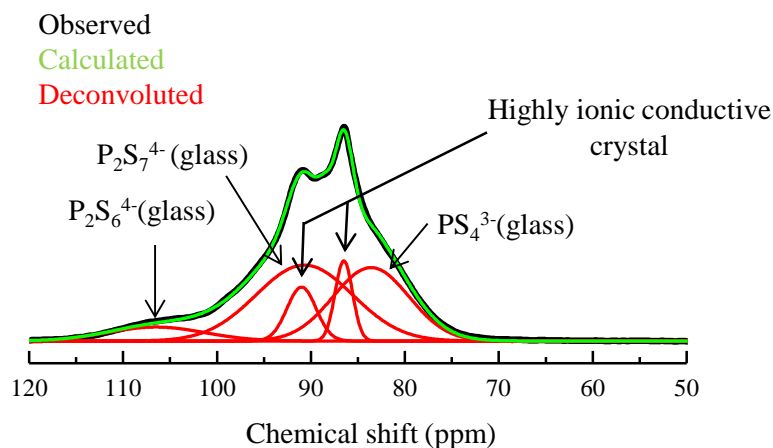


図 5.12 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミック（熱処理温度 200 °C、2 時間）の ³¹P MAS-NMR スペクトルと波形分離結果

$$\chi_c (\text{mol}\%) = (\phi_{\text{PS}_4} + \phi_{\text{P}_2\text{S}_7}) / \phi_{\text{ALL}} \times 100 \quad (\text{式 5.1})$$

ϕ_{PS_4} : 結晶性 PS₄³⁻成分のピーク面積

$\phi_{\text{P}_2\text{S}_7}$: 結晶性 P₂S₇⁴⁻成分のピーク面積

ϕ_{ALL} : すべてのピーク面積の和

このようにして算出した 70Li₂S-30P₂S₅ ガラスセラミックの結晶化度とイオン伝導率との関係を図 5.13 に示す。図 5.13 より、Li₇P₃S₁₁ 結晶の結晶化度が高いほどイオン伝導率は高い値を示し、活性化エネルギー (E_a) は低い値を示すことがわかる。この結晶化度と伝導率の関係を外挿すると結晶化度が 100 %の時に伝導率は $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ となることから、結晶化度を高めることで $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 台の伝導率を実現できる可能性が示唆された。すなわち、第 4 章で述べた方法では電池化する際の高温処理により材料同士が反応して異相が生成する懸念があるが、本章で得られた結果はこの問題を回避する新たな高イオン伝導化手法であるととらえることができる。一方、第 4 章で述べた融着させた同じ組成の電解質の結晶化度は 84 %であり、かつ伝導率は $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ である。この値は、本章で示した結晶化度が同等で融着していない試料の伝導率と比べて 4 倍程度となっている。すなわち、結晶化度を上げ、さらに融着させることによりさらなるイオン伝導率の向上も期待できるが、融着には高温処理が現状では必要であるため、期待されるこの高いイオン伝導率を電池性能に反映させていくためには融着に代る粒界抵抗低減の新しい技術創出が必要である。

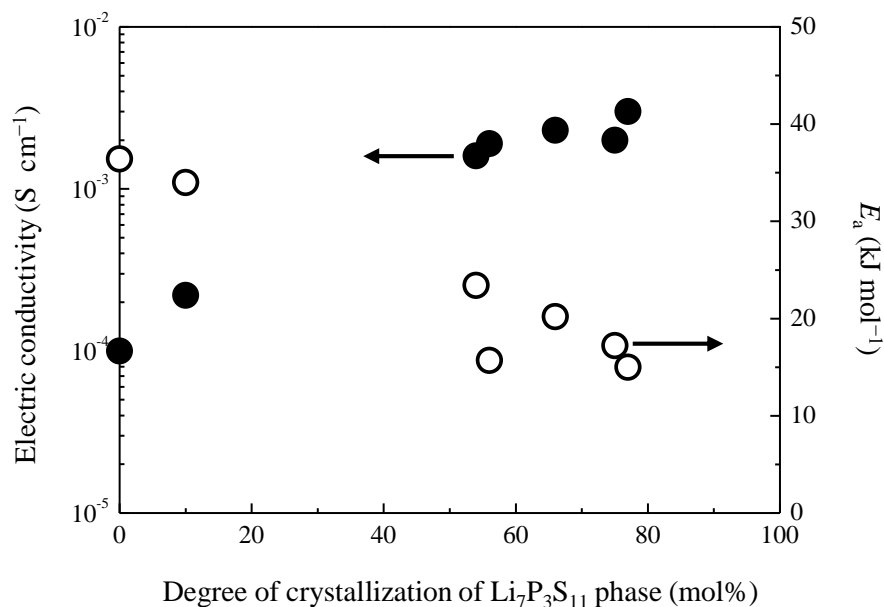


図 5.13 70Li₂S–30P₂S₅ ガラスセラミック中の Li₇P₃S₁₁ 結晶化度とイオン伝導率および活性化エネルギー (E_a) の関係

5.4 まとめ

固体³¹P MAS-NMRにより70Li₂S–30P₂S₅ガラスセラミックの構造の同定と結晶化度の算出を行った。本検討を通して熱処理を行ったガラスセラミック中においてもガラス成分が存在することを明らかにし、さらにLi₇P₃S₁₁結晶化度を算出する方法を確立した。本法を用いて各熱処理条件により得られたガラスセラミック中の結晶化度を算出し、これとイオン伝導率の関係を整理したところ結晶化度とイオン伝導率に強い相関があることを明らかにし、伝導率向上の手法として有用であることも明らかにした。

5.5 参考文献

- 1) R. Mercier, J. -P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics*, **5**, 663 (1981).
- 2) A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Ionics*, **18–19**, 351(1986).
- 3) J. H. Kennedy, *Mater. Chem. Phys.*, **23**, 29 (1989).
- 4) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001).
- 5) K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **189**, 651 (2009).
- 6) R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001).
- 7) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011).
- 8) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **17**, 918 (2005).
- 9) K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **192**, 122 (2011).
- 10) K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **178**, 837 (2007).
- 11) K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 305 (2010).

- 12) A. Hayashi, K. Minami, S. Ujiie, M. Tatsumisago, *J. Non-cryst. Solids*, **356**, 2670 (2010).
- 13) K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, R. Kanno, *Solid State Ionics*, **158**, 269 (2003).
- 14) R. Mercier, J. -P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade, G. Robert, *J. Solid State Chem*, **43**, 151 (1982).
- 15) M. Tachez, J. -P. Malugani, T. Mercier, G. Robert, *Solid State Ionics*, **14**, 181 (1984).
- 16) H. Eckert, Z. Zhang, J. H. Kennedy, *Chem. Mater.*, **2**, 273 (1990).
- 17) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **177**, 2721 (2006).
- 18) H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **178**, 1163 (2007).

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

6.1 緒言

本論文の第2章から第5章では、 Li_2S と P_2S_5 を原料にした硫化物系固体電解質の高イオン伝導化とそれを用いた全固体リチウムイオン電池の高性能化について記述した。ところで、電池性能を表す指標であるエネルギー密度 (Wh kg^{-1}) と出力密度 (W kg^{-1}) ではいずれも、電池重量に基づくものである。そのため、電池に使用する新規な硫化物系固体電解質を研究する上で、電解質の比重も重要なファクターである。本章では、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質中のリンをより軽量のホウ素に置き換えることで電池に用いる固体電解質自体の重量を低減させつつ、高いイオン伝導率と広い電位窓をあわせもつ固体電解質の開発を行った。

これまでの $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系硫化物固体電解質の伝導率を向上させる試みでは、 LiI や LiBr 等のハロゲン化物を多量に添加し、熔融急冷法により合成するというアプローチがとられていた。このようにして得られたガラスは高いイオン伝導率 ($\sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を示すが、ハロゲン化物イオンは酸化されやすく電位窓が狭いものとなるため電池材料としては限界があった。¹⁾

そこで、本章ではハロゲン元素以外の添加材を用いて高いイオン伝導率の達成を目指して研究を行った。添加材としては、 $\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{S}$ 組成において Li_3PO_4 ²⁾ や Li_4SiO_4 ³⁾ をドーピングした系が高いリチウムイオン伝導率を示すという既往の研究を参考に、本研究では Li_4SiO_4 を添加材として選択して検討した。さらにガラスを熱処理することで作製したガラスセラミックがガラスよりも高いイオン伝導率を発生する例がいくつか報告されているため、⁴⁻⁶⁾ 本系においても得られたガラスをガラスセラミック化することにより高いイオン伝導率の実現が可能であるかを検討した。具体的には、上記原料 (Li_2S 、 B_2S_3) に加え、 Li_4SiO_4 をドーピングしてガラスを合成し、その後に熱処理を行うことで高いイオン伝導率を有するガラスセラミックを得ることと、その電気化学的安定性および電池特性を評価することを目的とした。結果を以下に述べる。

6.2 実験方法

6.2.1 原料合成

B_2S_3 は文献7に従い合成した。原料のホウ素（97 %、Stream Chemical 製）、硫黄（99.9 %、レアメタリック製）を、mol比で2 : 3になるように0.251 g、1.224 gをそれぞれ秤取し、混合した。これを、金パイプの中に入れ、さらにカーボン被覆した石英管に真空封入した。この石英管を電気炉中で、室温から400 °Cまで2時間かけ昇温し、1時間保持した。さらにその後1時間かけて500 °Cまで昇温し12時間その温度で保持した後、室温まで自然放冷した。次にその石英管を3時間かけて室温から600 °Cまで昇温し、1時間保持した後、800 °Cまで2時間かけて昇温し、5時間保持し反応させた。反応終了後、自然放冷し目的物を得た。このような方法を取った理由は、原料として使用した硫黄の沸点が444.6 °Cと低いため、反応温度を800 °Cまで急に上昇させると未反応の硫黄の蒸気圧のため、石英管の破裂などがおこるからである。

6.2.2 電解質合成

出発材料には Li_2S （出光興産製、>99.0 %）および6.2.1で合成した B_2S_3 を用いた。原料比率はこれまで報告された中で一番高いイオン伝導率を示す $Li_2S : B_2S_3 = 70 : 30$ (mol)とした。⁸⁾上記原料をこの比となるように秤量し、その後乳鉢にて5分間程度混合した。その後、混合物2 gをペレット化し、これを粉砕し、内部をカーボン被覆した外径8 mmの石英管に投入し真空封入した。これを、縦型の管状炉中で4時間かけて800 °Cまで温度を上げその後2時間保持した。反応終了後、氷水中に石英管を投入して急冷し非晶質体（ガラス）を得た。

さらに得られたガラスに熱処理を施してガラスセラミックを得た。

6.2.3 相同定ならびに熱分析

得られたガラスおよびガラスセラミックのXRDによる相同定は第2章2.2.2.1に記載した方法で行った。また、 T_g （ガラス転移点）と T_c （結晶化温度）の決定も第2章、2.2.2.2に記載した方法で行った。

6.2.4 電気化学的評価

イオン伝導率測定およびCV評価は第2章、2.2.3に記載した電気化学セル、測定装置を使用して同じ方法にて行った。CV評価での掃引電圧範囲は-0.1~10 V、掃引速度は3 mV sec⁻¹とした。

6.2.5 電池性能評価

電池性能評価は第2章2.2.4に記載した電気化学セル、測定装置を使用し、同じ方法にて行った。動作電圧範囲を1.5~3.6 Vとし、127 $\mu A cm^{-2}$ にて充放電評価を行った。

6.3 結果と考察

6.3.1 $(100-x)(0.7Li_2S-0.3B_2S_3)-xLi_4SiO_4$ の合成

図6.1に $(100-x)(0.7Li_2S-0.3B_2S_3)-xLi_4SiO_4$ の組成において x を3~7として合成したガラスのXRDパターンを示す。

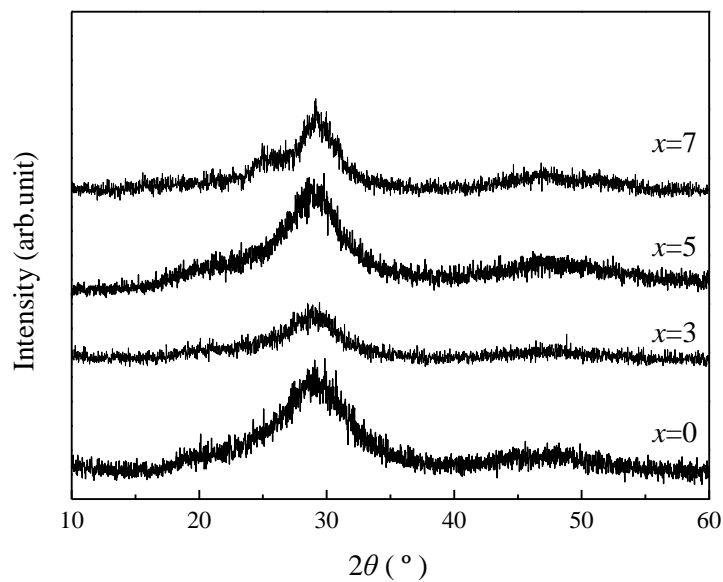


図 6.1 $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ における各組成の XRD データ

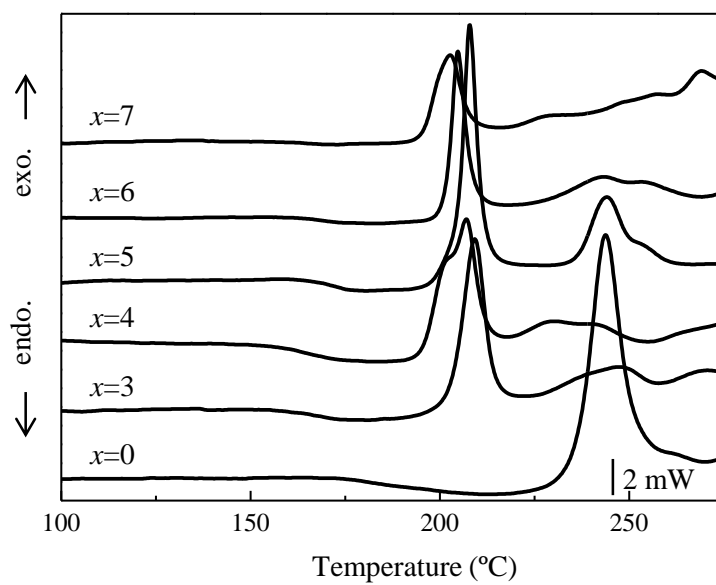


図 6.2 $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ における各組成の DSC 曲線

溶融急冷法により合成し得られた電解質はすべての組成においてハローパターンを示し、非晶質体（ガラス）であった。

また各組成の試料の熱分析（DSC）の結果には、図 6.2 に示す通りガラス転移による比熱の変化と結晶化に由来するシャープな発熱ピークが現れた。 Li_4SiO_4 を添加することによって結晶化温度は $195 \sim 204 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲に、またガラス転移点は $163 \sim 173 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲にまで低下した。

DSC 測定の結果を元に各組成のガラスの熱処理を行った。熱処理は DSC 測定における最初に出現する発熱ピークから得られた結晶化温度（表 6.1）にて 2 時間行いガラスセラミック化した。得られた XRD 測定結果を図 6.3 に示す。

表 6.1 結晶化温度まとめ

| Li_4SiO_4 添加量 (mol%) | 結晶化温度 ($^\circ\text{C}$) |
|-----------------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 263 |
| 3 | 203 |
| 4 | 196 |
| 5 | 204 |
| 6 | 201 |
| 7 | 195 |

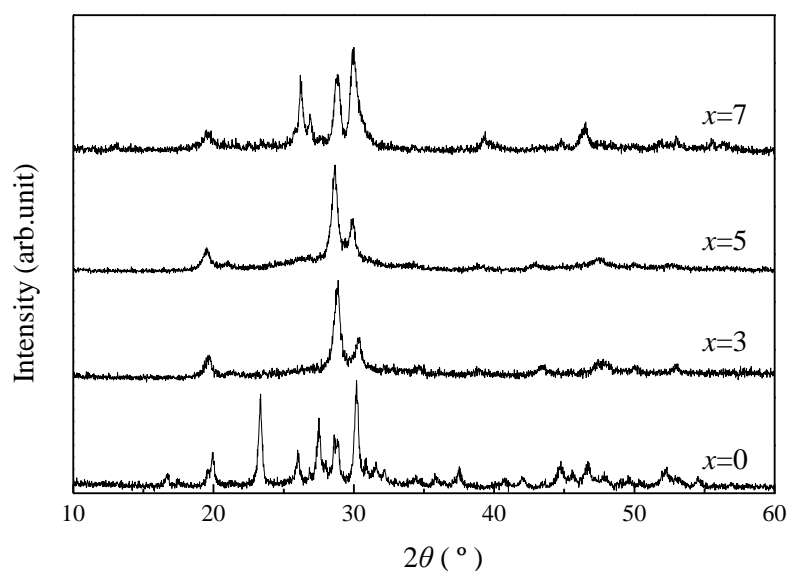


図 6.3 $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ における各組成の XRD データ

熱処理後のガラスセラミックにおいて、 Li_4SiO_4 を添加した試料と未添加の試料を比較すると XRD パターンに明らかな違いが見られた。また Li_4SiO_4 を 7 mol% 添加した物については 3 mol% および 5 mol% 添加した場合に析出する結晶に加えて異なる結晶相の出現が確認された。

6.3.2 $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ のイオン伝導率測定と電気化学的安定性評価

上記ガラス試料とガラスセラミック試料のイオン伝導率のアレニウスプロットから計算した室温におけるイオン伝導率と活性化エネルギー (E_a) を図 6.4 に示す。

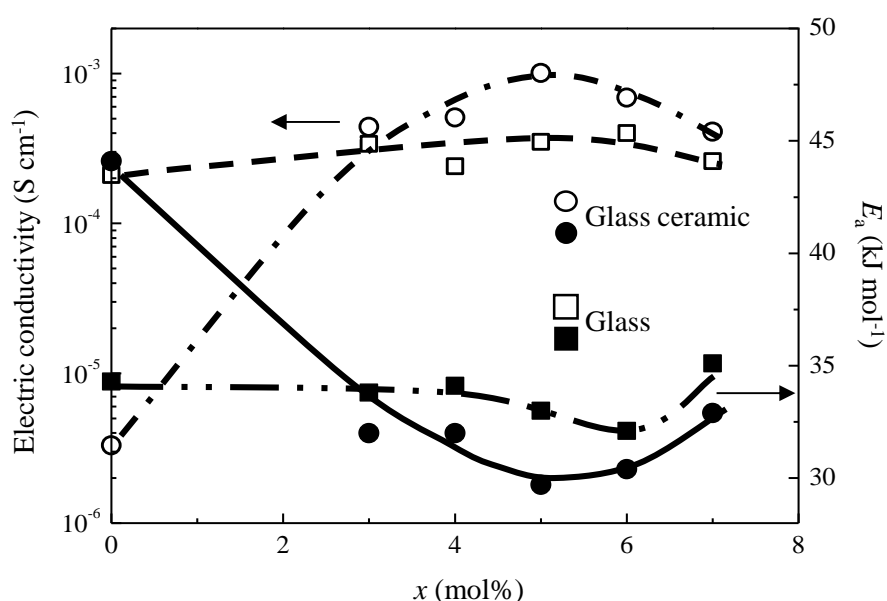


図 6.4 $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ におけるガラスとガラスセラミックのイオン伝導率と活性化エネルギー (E_a)

得られたガラスのイオン伝導率には Li_4SiO_4 を添加することにより $2.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (未添加) から $3.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (5 mol%) へと若干の上昇が見られた。また活性化エネルギーはこれとは逆に低下する傾向が認められた。一方、熱処理した試料では、 $x=0$ のガラスは熱処理前の $2.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ から $3.3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ へと大きく低下したが、 Li_4SiO_4 を添加した試料については熱処理、すなわちガラスセラミック化することにより伝導率が向上し、 $x=5 \text{ mol\%}$ 添加したところで $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ に達した。一方の活性化エネルギーも上記添加量で最低となり 29.7 kJ mol^{-1} であった。

以上の結果をまとめると、 Li_4SiO_4 を添加しない試料は熱処理を行うことにより伝導率が 2 桁以上低下する。一方、 Li_4SiO_4 を 3 mol% および 5 mol% 添加した試料では熱処理により Li_4SiO_4 を添加しない試料とは異なった結晶相が析出し、1 桁程度伝導率が向上する。このことから、 Li_4SiO_4 を添加した際に析出する結晶相は高いイオン伝導性を有していると考えられる。一方で Li_4SiO_4 を 7 mol% 添加した試料のイオン伝導率はガラスセラミック化により $6.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ へと低下した。この試料

では 3 mol% および 5 mol% 添加試料の場合とは異なる結晶相が析出しており、このことから Li_4SiO_4 を 3 mol% および 5 mol% 添加した試料の熱処理により析出する結晶相が高いイオン伝導性を有していると推定される。

本仮説を実証するため、析出した結晶相とイオン伝導率との関係を熱分析 (DSC) によって調べた結果を図 6.5 に示す。DSC により準安定相生成によるものと考えられる発熱ピークの ΔH を算出し Li_4SiO_4 の添加量に対してプロットすると、 Li_4SiO_4 の添加によってイオン伝導率が上昇する $x \leq 5$ の範囲では ΔH の値が増加するとともに伝導率も向上することが明らかになった。 ΔH の増大は析出する結晶量の増大を意味し、これにともなって伝導率も上昇することから、この組成範囲のガラスセラミックが内包する結晶相が高いイオン伝導性を有することが確認された。この高イオン伝導性結晶相は、これまでに報告のない新規な結晶相であると推察されるが、結晶構造の詳細な解明は今後の研究を待つ必要がある。

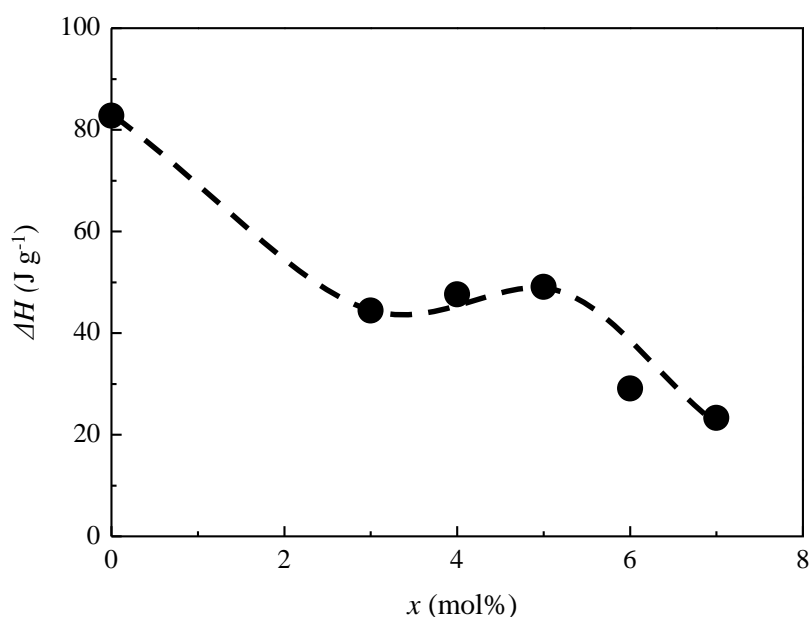


図 6.5 $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の各組成における結晶化ピーク面積(ΔH)

次に高イオン伝導率を示した $95(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3)-5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 組成のガラスセラミックにおける電気化学的安定性を評価した。結果を図 6.6 に示す。

-0.5~0.3 V の間にリチウム金属の析出と溶解に由来するピークのみが現れ、それ以外では分解反応等に起因すると考えられるピークは観察されなかった。この結果から、本電解質は 10 V 以上の非常に広い電位窓を有していることが分かった。

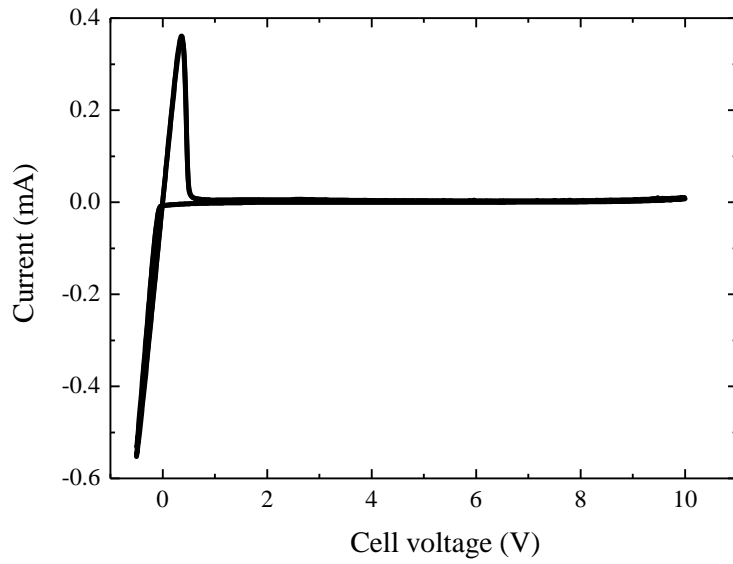


図 6.6 95(0.7Li₂S-0.3B₂S₃)-5Li₄SiO₄ のサイクリックボルタモグラム (CV)

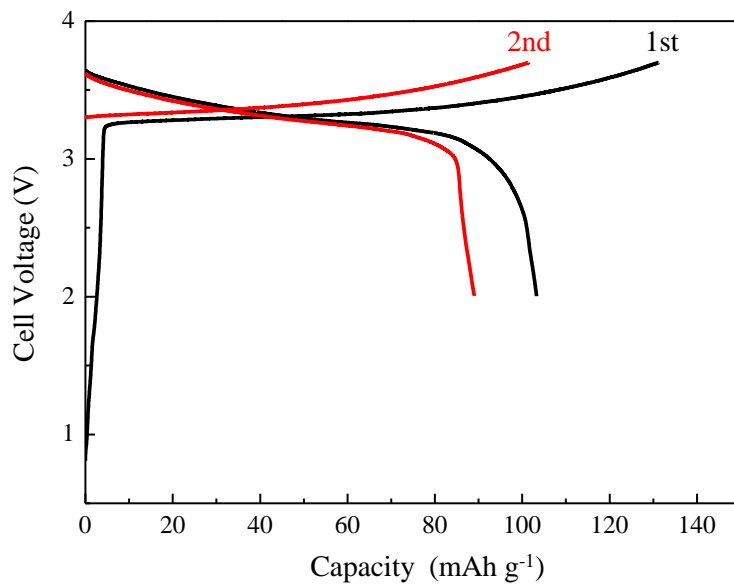


図 6.7 95(0.7Li₂S-0.3B₂S₃)-5Li₄SiO₄ を用いた全固体電池の充放電試験結果
(In/95(0.7Li₂S-0.3B₂S₃)-5Li₄SiO₄)-5Li₄SiO₄/LiCoO₂)

6.3.3 95(0.7Li₂S–0.3B₂S₃)–5Li₄SiO₄を用いた電池性能評価

本章で得られた 95(0.7Li₂S–0.3B₂S₃)–5Li₄SiO₄ 電解質を用いた電池評価の結果を図 6.7 に示す。

充放電評価の結果、初期の充放電効率 は 77 % となり、2 サイクル目の充放電効率は 87 % となった。この間に大きな容量低下は見られず、比較的良好な充放電効率を示し、電池用固体電解質としての有用性が示された。

6.4 まとめ

70Li₂S–30B₂S₃ に Li₄SiO₄ を 5 mol% ドープし、熔融急冷法により電解質ガラスを合成した。これを結晶化温度付近の温度で熱処理することにより、新規な準安定結晶を析出させ、 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を発現させた。本電解質は 10 V 以上の電位窓を有することも明らかになり、全固体リチウムイオン電池用固体電解質の有力候補の一つに位置付けられる。

6.5 参考文献

- 1) R. Mercier, J. -P. Malugani, B. Fahsy, G. Robert, *Solid State Ionics*, **5**, 663 (1981).
- 2) S. Kondo, K. Takada, Y. Yamamura, *Solid State Ionics*, **53–56**, 1183 (1992).
- 3) A. Hayashi, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionics*, **148**, 381 (2002).
- 4) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001).
- 5) M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, T. Minami, *Solid State Ionics*, **154–155**, 635 (2002).
- 6) A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **5**, 111 (2003).
- 7) Z. Zhang, J. H. Kennedy, *Solid State Ionics*, **38**, 217 (1990).
- 8) S. W. Martin, D. Bloyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1003 (1991).

第7章

総括

第7章 総括

7.1 総括

本論文は、硫化物系固体電解質の高性能化、すなわちリチウムイオン伝導性の向上とそれを用いた全固体リチウムイオン電池に関する研究成果をまとめた結果である。本論文では、高いイオン伝導率を有する $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 組成の硫化物系固体電解質に着目し、これを用いた全固体電池において、最終的に実用化に繋がる性能の達成と技術の開発を目標とした。さらに、実用レベルの全固体電池に応用できる、 P_2S_5 に代る新たな原料を用いた新規固体電解質の開発も行った。

これまでの研究では硫化物系固体電解質を用いた電池において負極にグラファイトを使用した例は少なく、その少数のグラファイトを用いた電池においても電解質を複数使用するという煩雑な手法を用いていた。これは高い伝導率を有し、かつ正極、負極の両方に安定な電解質が存在しないためであった。そこで $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 組成の硫化物系固体電解質に注目し、この電解質にグラファイトと LiCoO_2 を組み合わせた電池を作製し、これが二次電池として作動することを確認することができた。この結果は、単独の固体電解質で作動する全固体リチウムイオン電池を初めて実証したものである。さらに、この電池の出力性能向上をめざし、酸化物正極活物質表面への $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆の検討を行った。リチウムのケミカルポテンシャルが大きく異なる、酸化物正極活物質と硫化物系固体電解質が接触するとその界面にリチウムイオンの欠乏層が出現しこれが抵抗層となり電池性能を低下させるが、活物質表面を被覆したこの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 層は、上記のような抵抗層の出現を防ぎ電池性能を向上させる。正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に上記方策を施すと、これまでにない高い出力特性を示す全固体電池となることを見出した。

実用化を念頭にさらなる電池性能の向上を目指し、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物固体電解質の性能向上の検討を行った。本組成のガラスを熱処理すると高イオン伝導性の準安定相が析出（ガラスセラミック化）し、これが電解質の高イオン伝導化に繋がることが知られている。この考え方に基づいて検討を行った結果、上記電解質を熱処理することによる準安定相の析出に加え、粒子同士を融着することにより粒界抵抗が低減し、これまでにない高いイオン伝導率が発生することを明らかにした。この方法によるイオン伝導率は $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ に達し、この値はカチオン輸率を考えると現行の液体電解質を超えるものである。しかし、この技術を固体電池に応用する場合、融着させる温度により正極と電解質が反応してしまう課題も同時に顕在化した。そこで、融着に代る新しいイオン伝導率向上の指針を見出すため、固体 ^{31}P MAS-NMR により $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック中の準安定結晶の割合とイオン伝導率との相関を検討したところ、結晶化度と伝導率の間には強い相関があることを突き止めた。また、この結果から結晶化度を 100% に近づけると伝導率は $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 台に達すると予想され、今後の技術開発の指針とすることができたが、結晶化度を向上させる方法については今後の課題として残った。最後に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質に代る、高イオン伝導性硫化物系固体電解質の開発を行った。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ の組成に Li_4SiO_4 をドーピングすることにより $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高いイオン伝導性を持つ準安定相を見出すことに成功し、全固体電池用の電解質のもう一つの候補とすることが出来た。

ここまでの研究を通して、現行の液系リチウムイオン電池材料を超える性能を持った固体電解質ガラスセラミックの開発に成功し、また、これら材料を用いて、現行のリチウムイオン電池の性能に近い全固体型電池を製作することができた。今後は、これらの成果を踏まえて電池化技術を開発していく所存である。

以下に各章で検討した内容と結果を記す。

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、これから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」では負極に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、伝導率が $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超えかつ電位窓が広く、どちらの活物質にも安定して使用できる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、出力特性が格段に向上することを見出した。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えられる。

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結晶格子内におけるリチウムイオンの伝導率は高くとも、粒界抵抗が高く粒界を含めた全イオン伝導率は $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 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を低減することができ、 $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 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指し示した。

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

に熱処理を加えてガラスセラミック化することで新たな結晶相が析出すること、さらにこの結晶相が高いイオン伝導性を有していることを明らかにした。このガラスセラミックのイオン伝導率は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高いものであるうえ、本電解質は 10 V 以上の電位窓を有し、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。

本研究により全固体リチウムイオン電池用の固体電解質の性能は飛躍的に向上し、本研究で開発した新しい電池材料および技術は次世代電池である全固体リチウムイオン電池への応用が期待されるものとなった。今後はこれらの材料、技術を基盤とする電池化技術の開発が急務となる。このような電池化技術の開発とともにさらなる材料の性能向上とこれら材料を用いた全固体リチウムイオン電池の実用化を成し遂げたい。

以上

Appendix

A.1 発表論文リスト (国際学術雑誌)

1. Y. Seino, K. Takada, B. -C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, “Synthesis of phosphorous sulfide solid electrolyte and all-solid-state lithium batteries with graphite electrode”, *Solid State Ionics*, **176**, 2389 (2005).
2. Y. Seino, K. Takada, B. -C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, “Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ”, *Solid State Ionics*, **177**, 2601 (2006).
3. Y. Seino, T. Ota, K. Takada, “High rate capabilities of all-solid-state lithium secondary batteries using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and a sulfide-based solid electrolyte”, *Journal of Power Sources*, **196**, 6488 (2011).
4. Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, “A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries”, *Energy & Environmental Science*, **7**, 627 (2014)
5. Y. Seino, M. Nakagawa, M. Senga, H. Higuchi, K. Takada, T. Sasaki, “Analysis of the structure and degree of crystallisation of $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ glass ceramic”, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 2756 (2015).

A.2 国内学会誌寄稿リスト

1. 清野美勝 “リチウムイオン二次電池の開発動向 –高い安全性を目指して”, *ペトロテック* **32**, 166 (2009)
2. 清野美勝 “硫化物系無機固体電解質とそれを用いた全固体リチウムイオン二次電池”, *Electrochemistry (電気化学および工業物理化学)* **78**, 282, (2010)
3. 清野美勝 “新規固体電解質とそれを用いた全固体型リチウムイオン電池”, *Ceramics Japan (セラミックス)* **45**, 186, (2010)

A.3 国際学会発表

1. Y. Seino, K. Takada, B. -C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, “Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ”, 15th International Conference on Solid State Ionics, (2005), Poster presentation.
2. Y. Seino, K. Takada, B-C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, “Synthesis of phosphorous sulfide solid electrolyte and all-solid lithium batteries with graphite electrode”, ECS 208th Meeting – Los Angeles, California, (2005), Poster presentation.
3. Y. Seino, T. Ota, “High-rate capability of all-solid state batteries using phosphorous sulfide solid electrolyte”, 2010 MRS Spring Meeting (2010) 招待講演.

4. Y. Seino, T. Ota, “High-rate capability of all-solid state batteries using phosphorous sulfide solid electrolyte”, NIMS 2010 Conference (2010) 招待講演.

A.4 国内学会発表

1. Y. Seino, K. Takda, B. -C. Kim, L. Zhang, N. Ota, “硫化リン系固体電解質の合成と黒鉛電極を用いた全固体リチウム電池” 第30回固体イオニクス討論会 (2004)

2. Y. Seino, M. Senga, Y. Saito, “硫化リン系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の低温特性” 第47回電池討論会 (2006)

3. Y. Seino, Y. Saito, “硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の高出力化” 第49回電池討論会 (2008)

4. Y. Seino, “Ni系正極活物質を用いた硫化物系全固体リチウム電池の高出力化” 第50回電池討論会 (2009)

5. Y. Seino, T. Ota, N. Junke, K. Yanagi, “ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質の高Liイオン伝導化” 第36回固体イオニクス討論会 (2010)

A.5 謝辞

本研究は筑波大学大学院博士課程における研究成果と独立行政法人物質・材料研究機構と出光興産株式会社との共同研究、ならびに自社内における研究成果をまとめた結果である。研究成果をまとめ本論文に至るにあたって、多大且つ、終始丁寧な御指導をいただいた、筑波大学大学院 数理物質研究科 教授 佐々木 高義 博士に心より感謝申し上げます。また、研究指導および論文作製において、多くの御指導をいただいた、物質・材料研究機構 副部門長 高田 和典 博士に心から感謝申し上げます。研究を進める上で有益な御助言や御指導を賜りました大阪府立大学 教授 辰巳砂 昌弘 博士、准教授 林 晃敏 博士に厚く御礼申し上げます。研究を進めるにあたり、御助言、ご指導並びに学位修得に対する機会を与えていただきました、応援をしていただいた出光興産株式会社 執行役員 先進技術研究所 所長 橋本 和人 様、太田 剛 リチウム電池材料開発センター長および工業化グループ グループリーダー樋口 弘幸 博士に厚く御礼申し上げます。研究を進める上で大切な御助言をたまわりまた議論をさせていただいた、千賀 実 主任研究員および中川 将 研究員に心より感謝いたします。また、研究をともにしたその他の研究員の方に対して、厚く御礼申し上げます。

最後に本学で学ぶ機会を与えていただくとともに常に励まし応援して下さった家族にこの場を借りて深謝の意を表します。

2015年2月

清野 美勝