

# 硫化物固体電解質を用いた 全固体リチウム二次電池の構築

(大阪府立大学 大学院工学研究科)

林 晃敏



# 発表内容

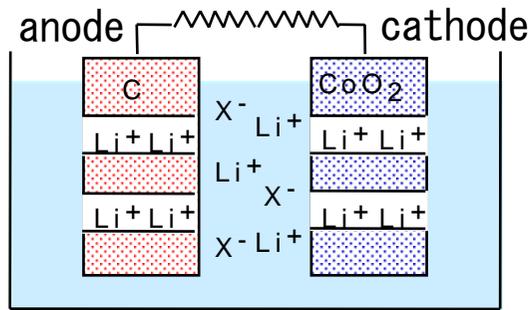
---

1. はじめに ～全固体電池の特徴～
2. 硫化物固体電解質の作製と評価
  - ・ガラスとガラスセラミックスの作製方法
  - ・析出結晶相と導電率の関係
3. 全固体リチウム二次電池の構築と評価
  - ・高出力化 ～電極活物質の表面修飾～
  - ・高容量化 ～電極/電解質界面の増大～
4. まとめ



# リチウム二次電池の全固体化

## 有機電解液



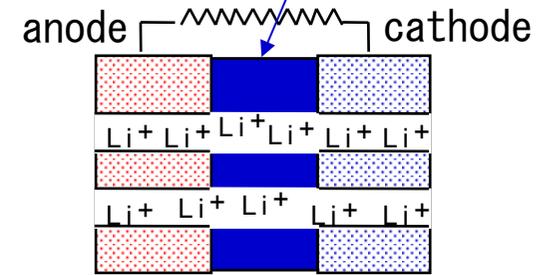
リチウムイオン電池

- ・軽量
- ・高エネルギー密度



- ・電池の安全性に対する懸念

## 無機固体電解質



## 全固体電池

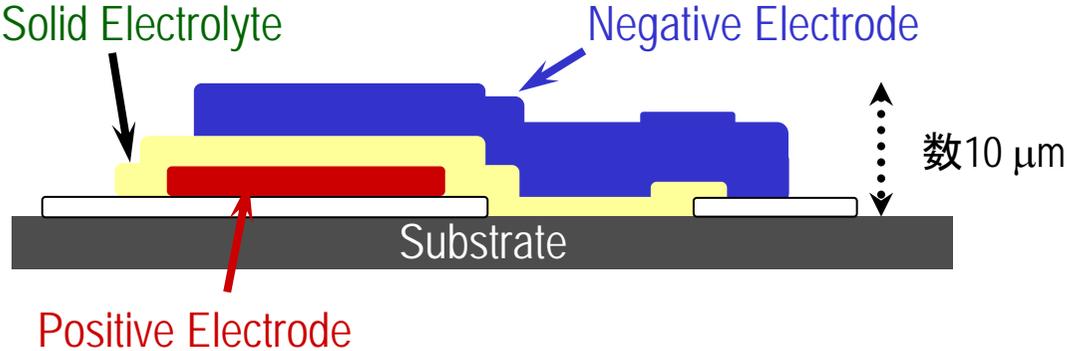
安全性、信頼性の向上  
究極の電池形態



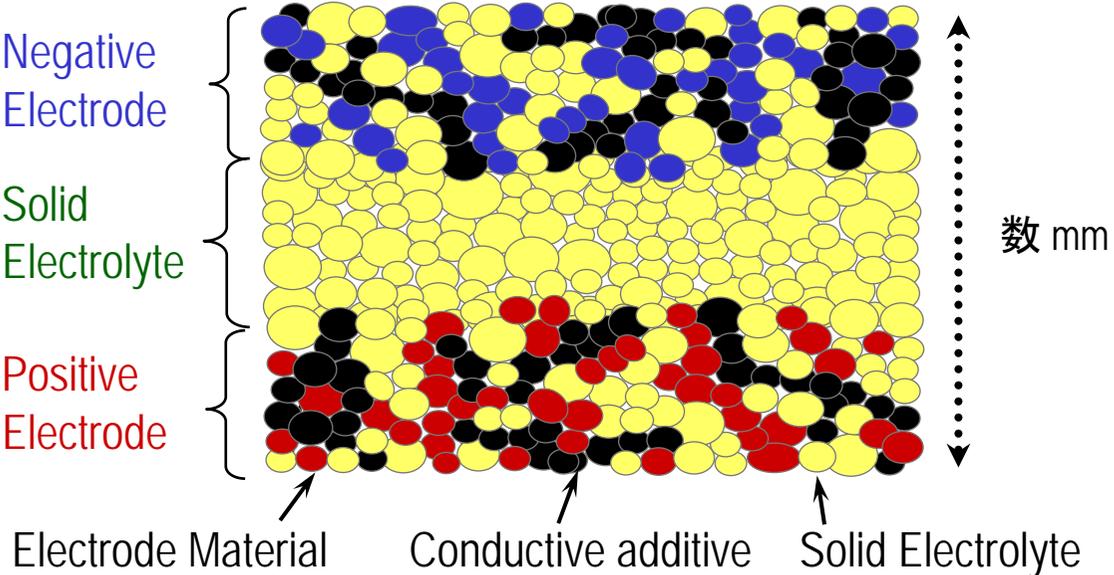
EV  
HEV

# 全固体リチウム二次電池

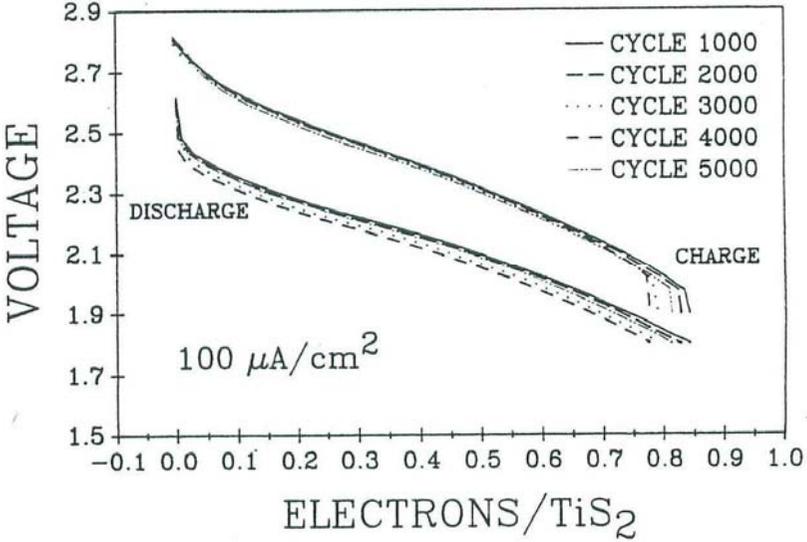
## Thin-film battery



## Bulk-type battery



Li /  $6\text{LiI}-4\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$  /  $\text{TiS}_2$   
 Conductivity:  $2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$



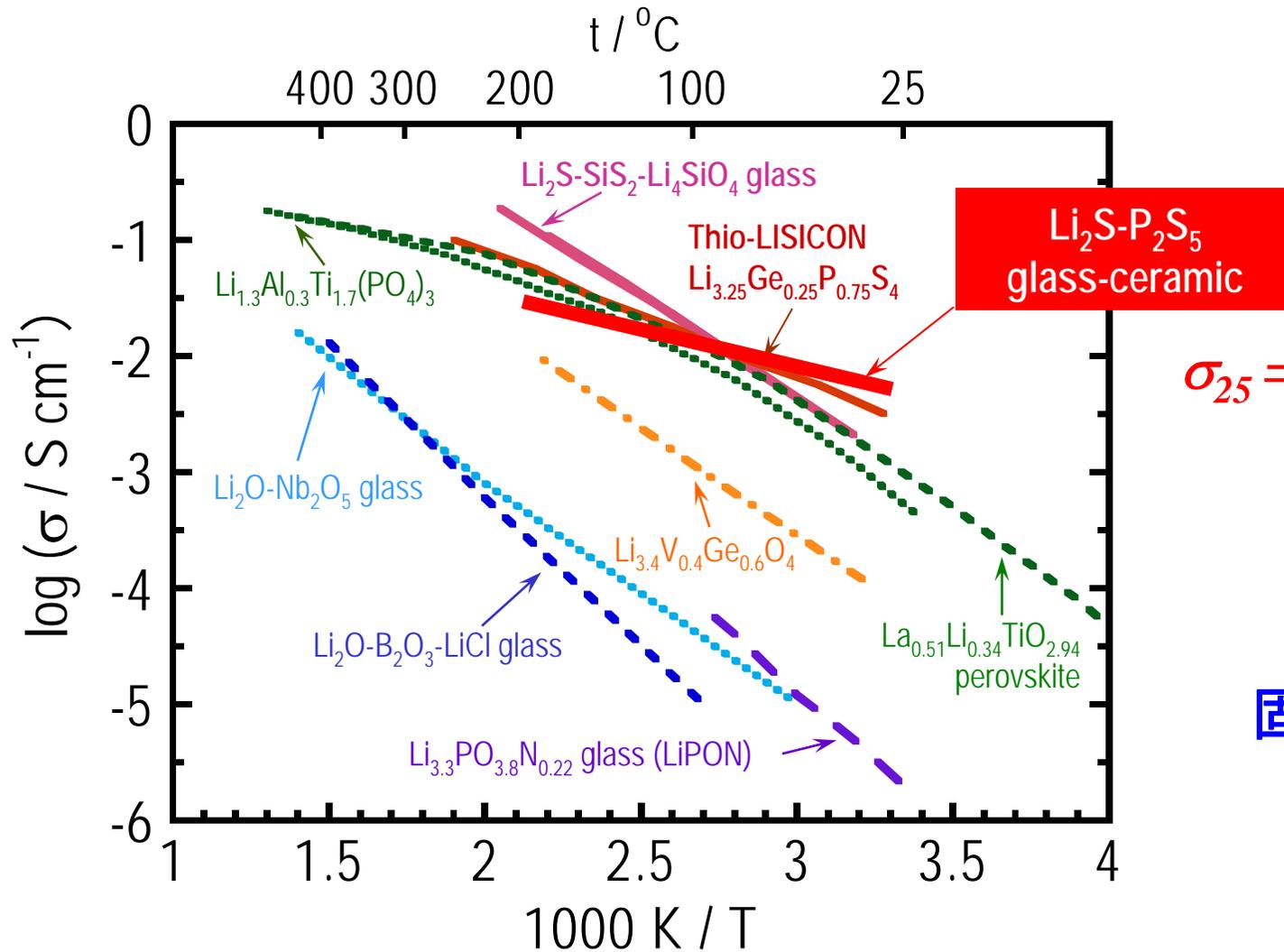
S.D. Jones and J.R. Akridge, Solid State Ionics, 53-56 (1992) 628.

電極活物質量の増加  
 → 電池の大容量化が可能

## キーポイント

- ・高イオン伝導体の開発
- ・電極/電解質固体界面の構築

# 無機系リチウムイオン伝導体の導電率



$$\sigma_{25} = 3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

F. Mizuno *et al*,  
*Adv. Mater.*, 17 (2005) 918.

## 固体電解質の条件

- ・高い導電率
- ・広い電位窓

# メカノケミカル法による硫化物ガラス電解質の合成

- ・室温で合成可能。  
(蒸気圧の大きな硫化物系の取扱が容易)
- ・微粒子が直接得られる。

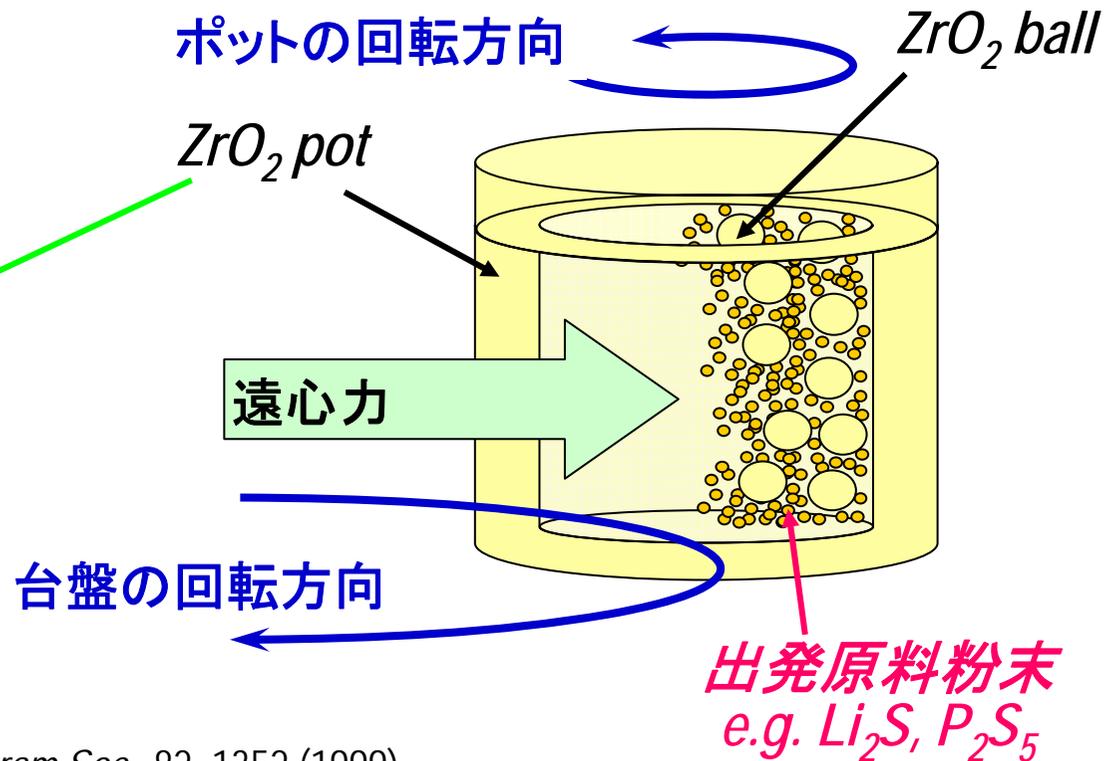


全固体電池における電極-電解質界面構築に有利

## 遊星型ボールミル装置

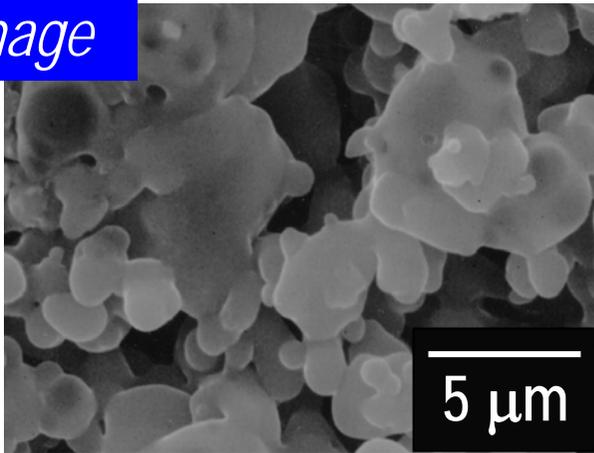


Fritsch Pulverisette 7

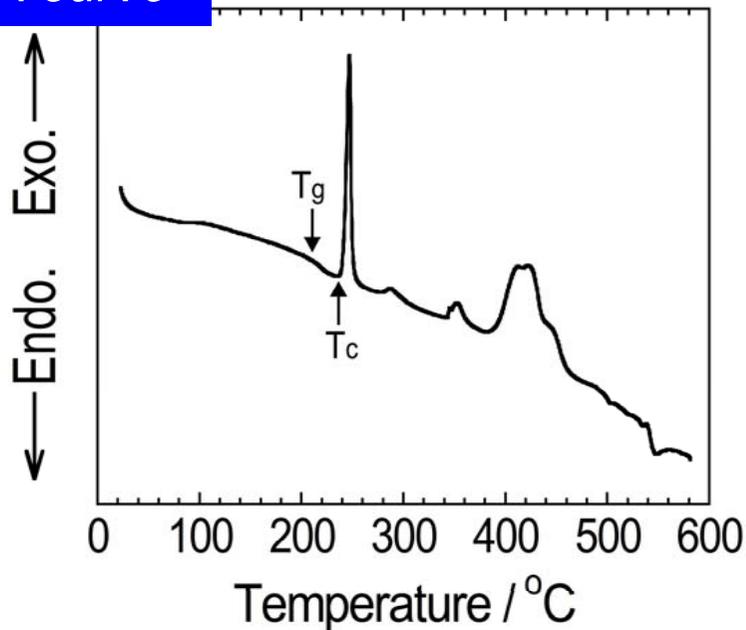


# メカノケミカル法により合成した硫化物ガラス

SEM image

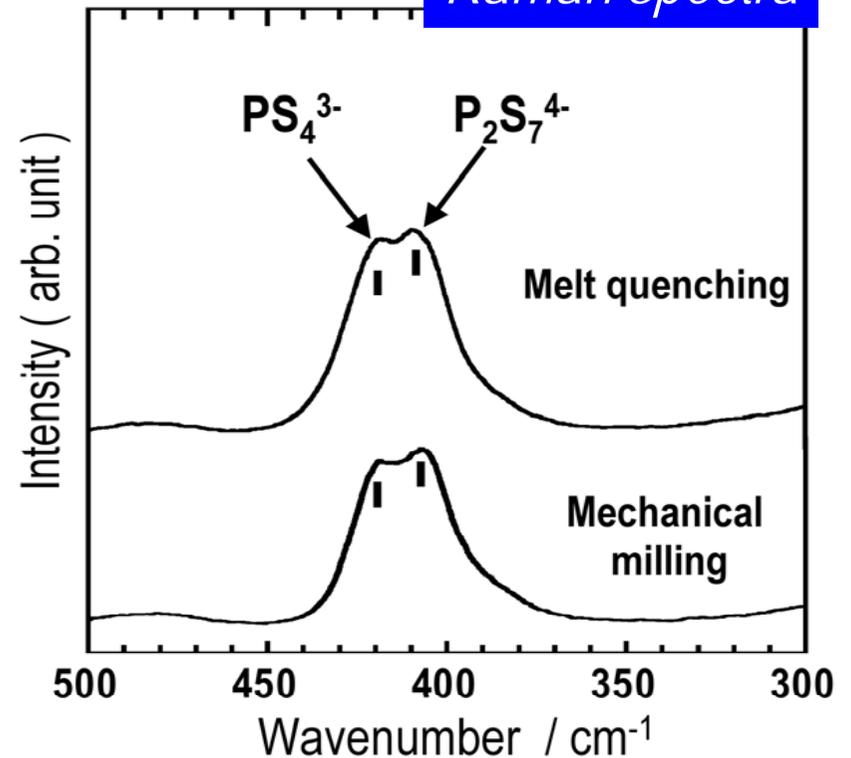


DTA curve



70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%)

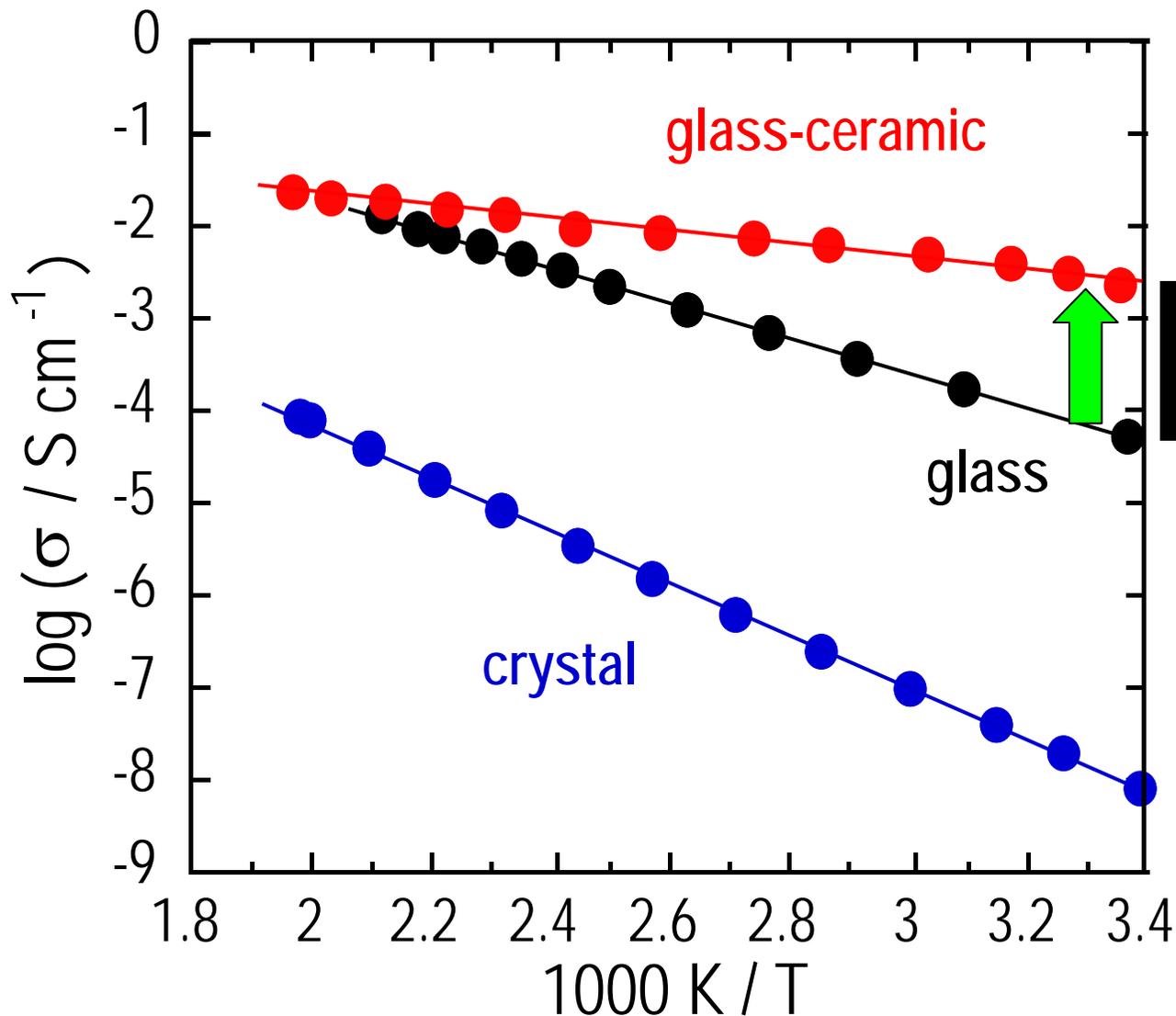
Raman spectra



メカノケミカル法で得られたガラスはガラス転移現象を示し、その局所構造は同組成の熔融急冷ガラスと類似している。

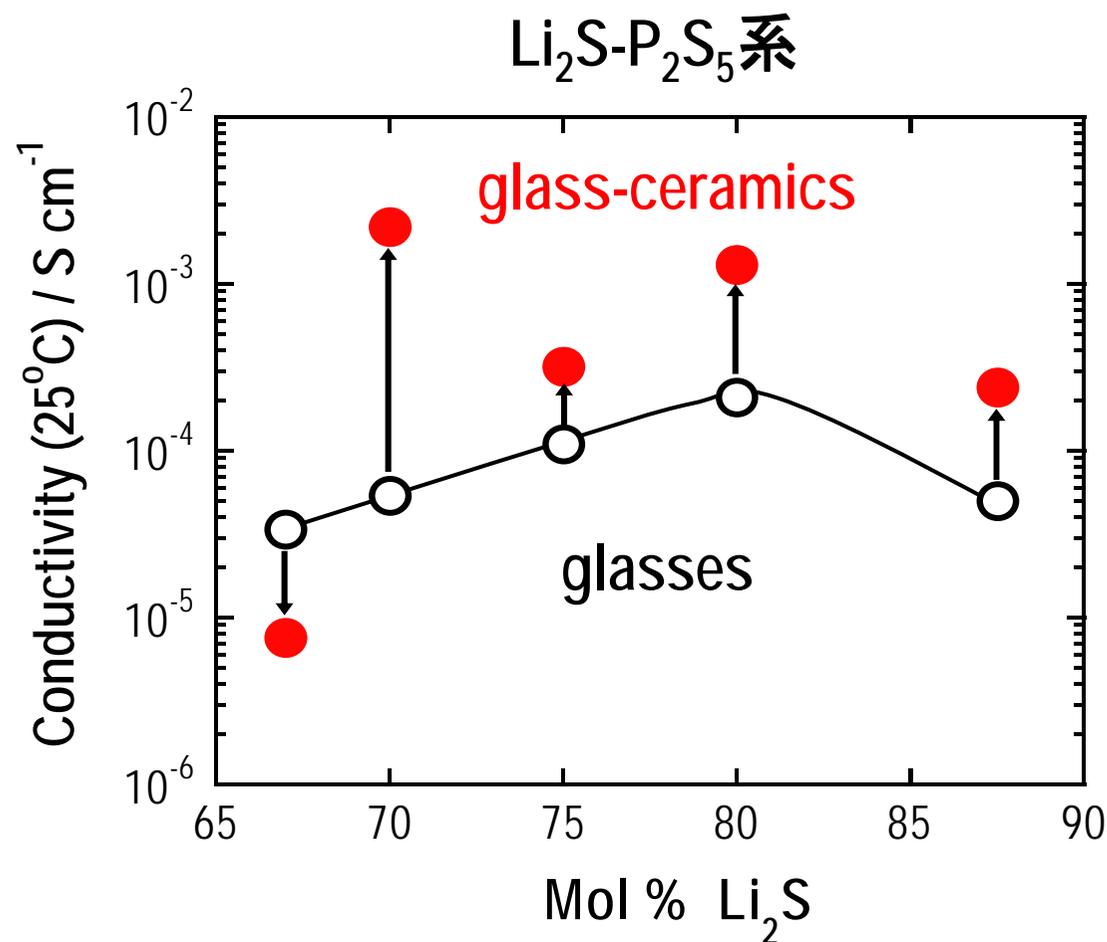
# 結晶化に伴う導電率の変化

70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%)



結晶化に伴う  
導電率の増大

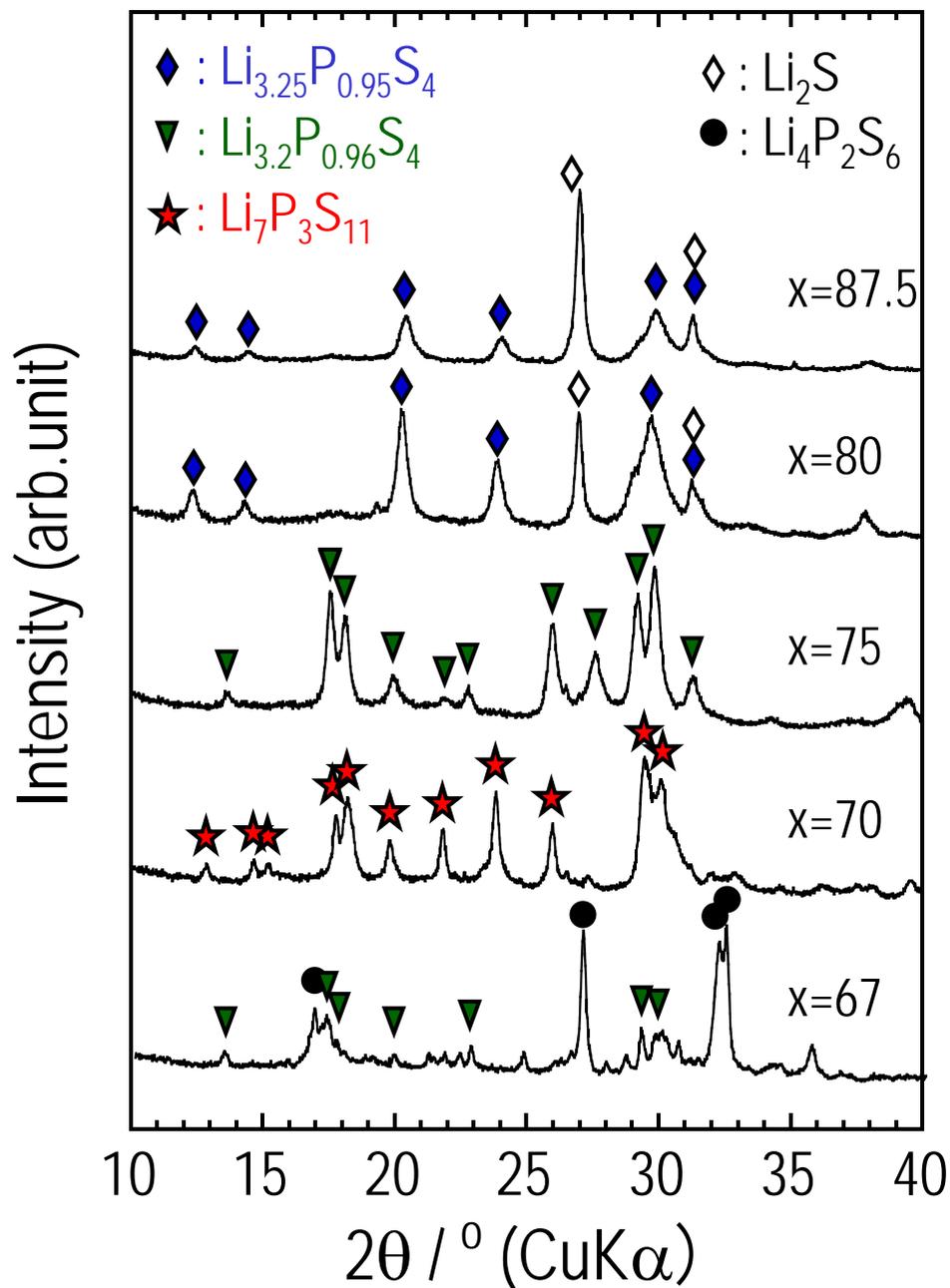
# 高イオン伝導性ガラスセラミックスの開発



ガラスを結晶化すると導電率が増大する

F. Mizuno *et al.*, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 918.

# 析出結晶相の同定

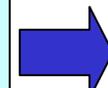


$\text{Li}_2\text{S}$ (mol%)	析出結晶相
87.5	thio-LISICON* II analog ( $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ )
80	thio-LISICON* II analog ( $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ )
75	thio-LISICON* III analog ( $\text{Li}_{3.2}\text{P}_{0.96}\text{S}_4$ )
70	new crystal ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ )
67	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$

\*thio-LISICON in the system Li-Ge-P-S

(R. Kanno *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A742.)

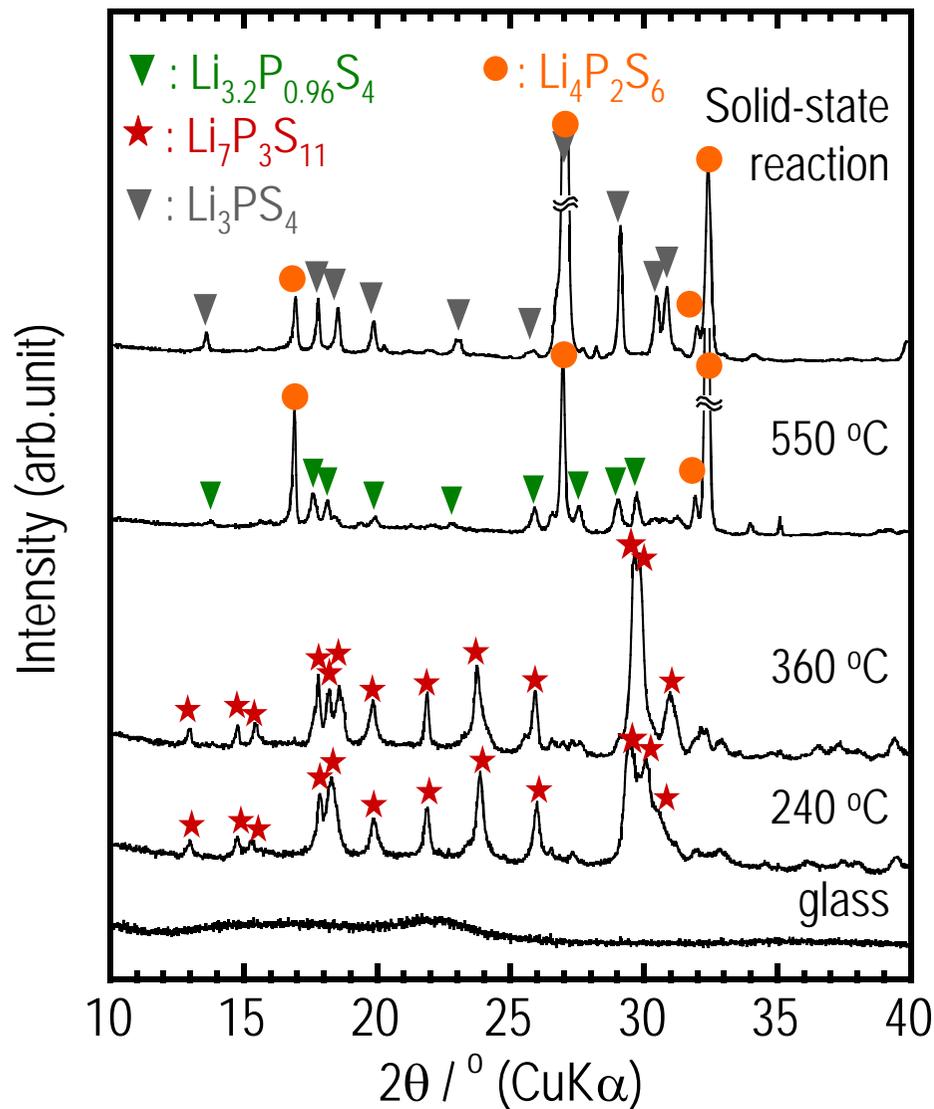
- $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ( $x=70$ )
- $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$  ( $x=80$ )



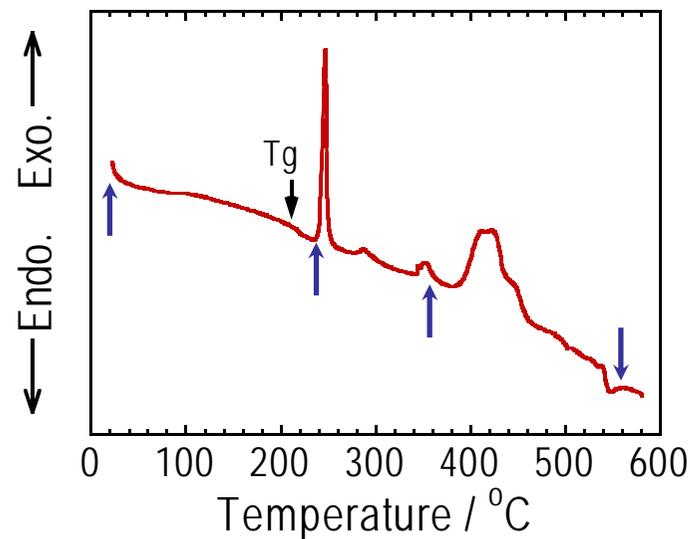
高いリチウム  
イオン伝導性

固相反応法では作製が困難

# ガラスの結晶化による超イオン伝導性結晶の析出



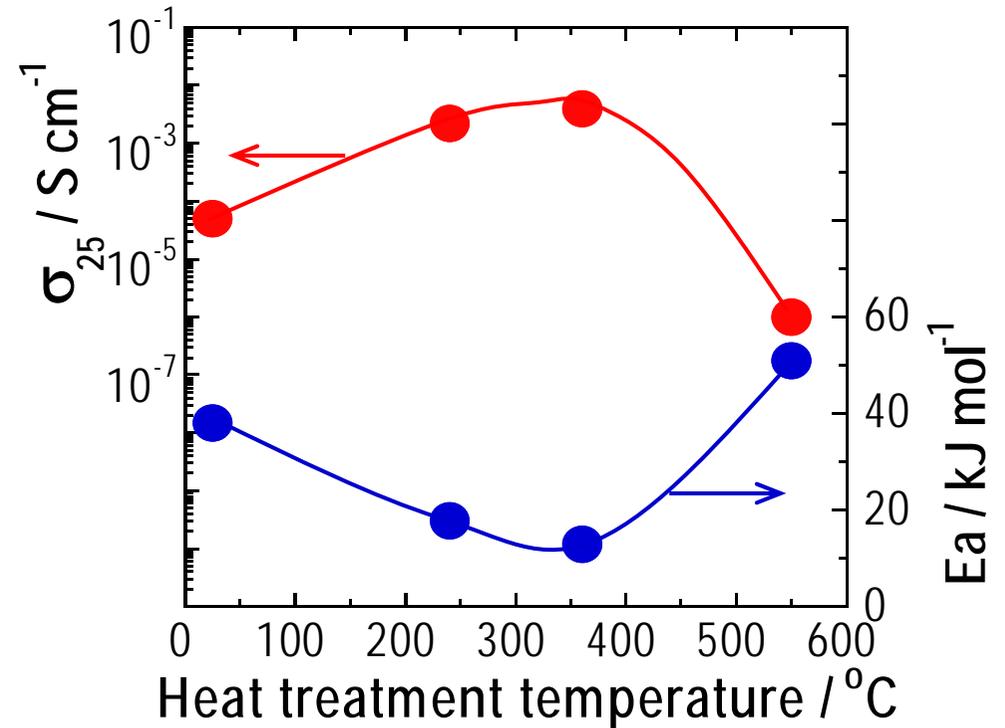
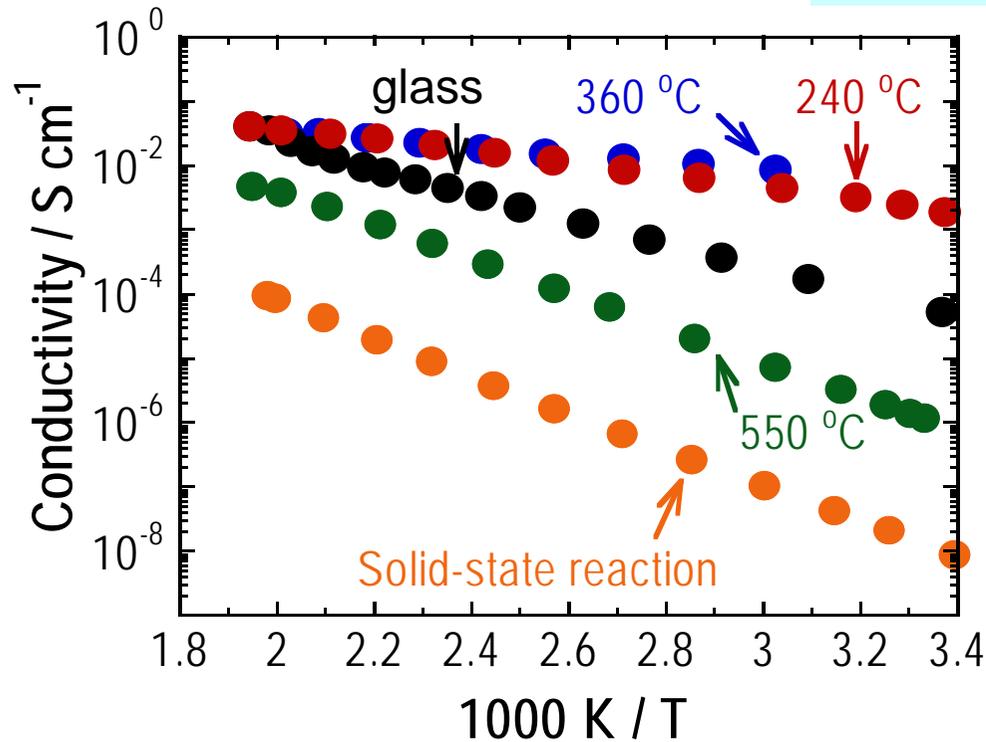
70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%)



Solid-state reaction :  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$   
 550°C :  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_{3.2}\text{P}_{0.96}\text{S}_4$   
 360°C :  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$   
 240°C :  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

# 熱処理条件による導電率の向上

70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%)

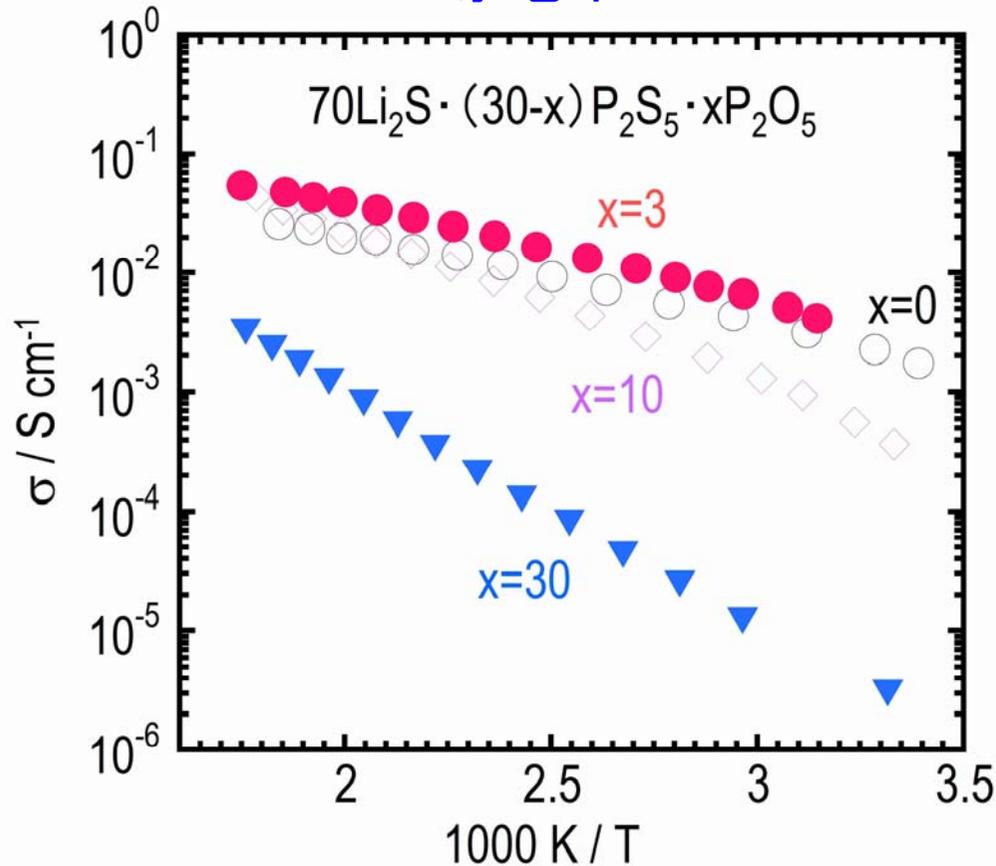


360 °Cで熱処理して得られたガラスセラミックス

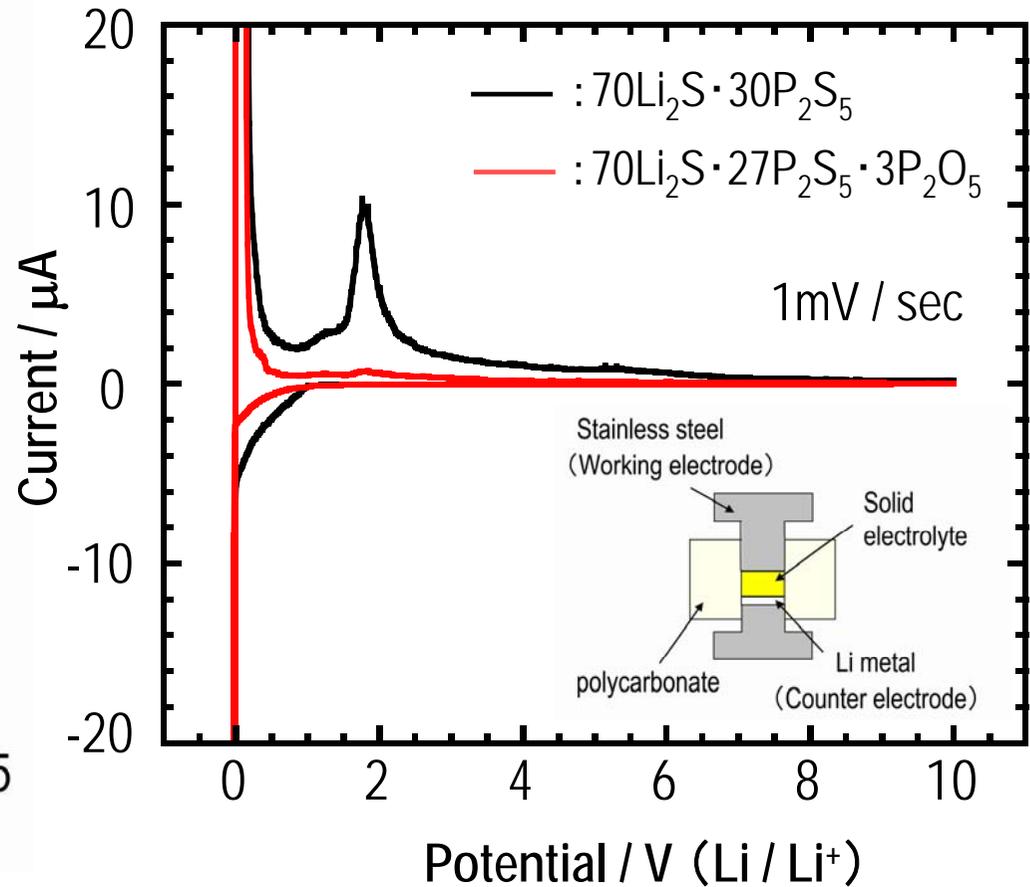
$$\sigma_{25} = 3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}, E_a = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# 多成分系ガラスセラミックス ～P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で置換～

## 導電率



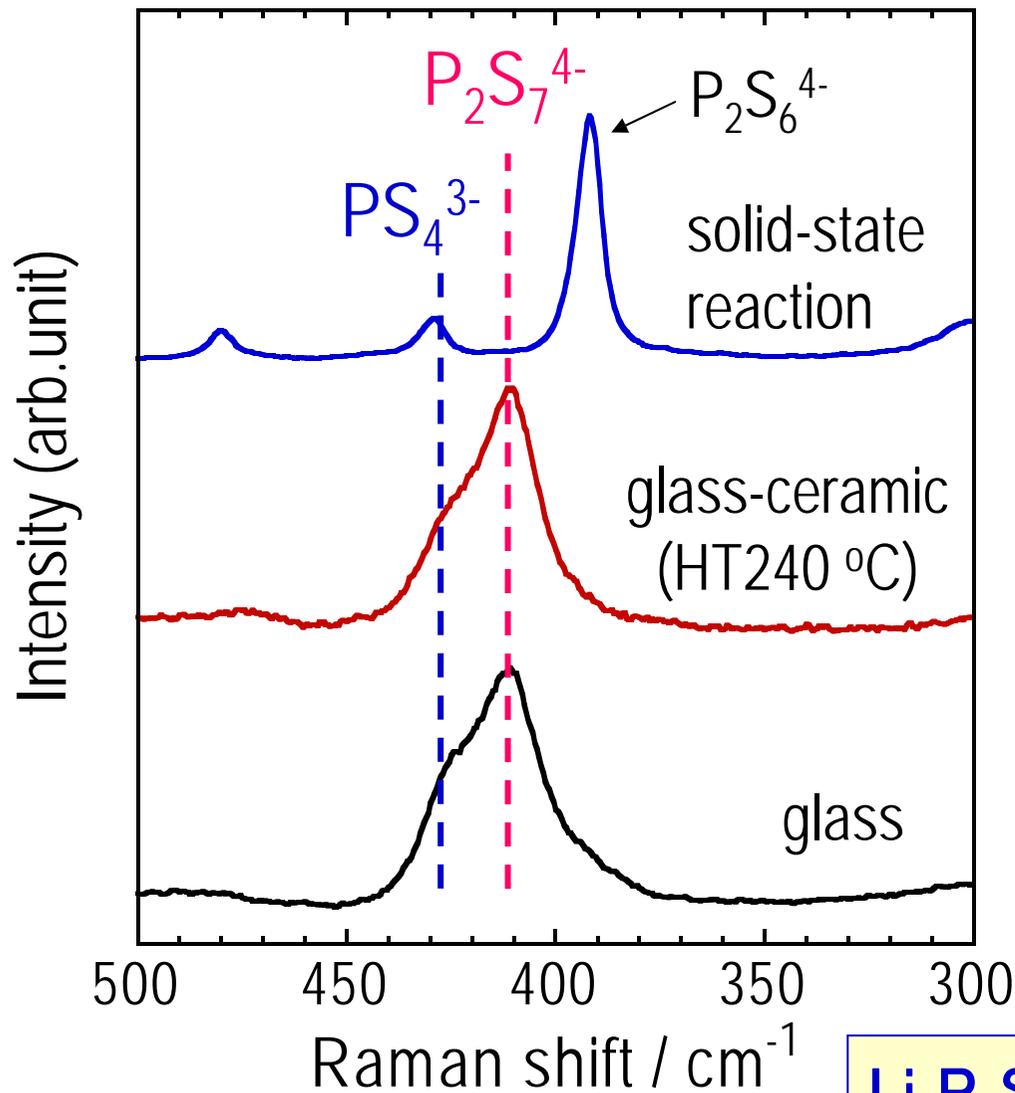
## サイクリックボルタモグラム



P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の一部をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に置換することによって、  
導電率および電気化学的安定性が向上

K. Minami *et al.*, Solid State Ionics, **179**, 1702 (2008).

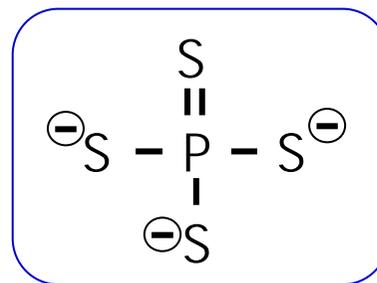
# 局所構造解析 ～ラマンスペクトル～



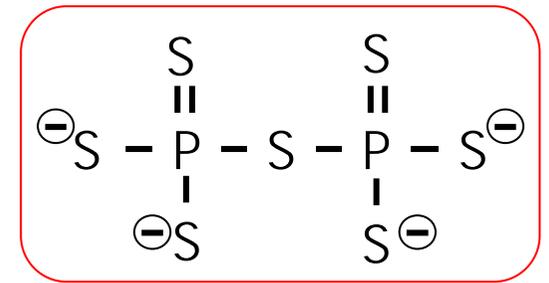
70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%)

→ Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> crystal + Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> crystal

→ Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> crystal



PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>



P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>

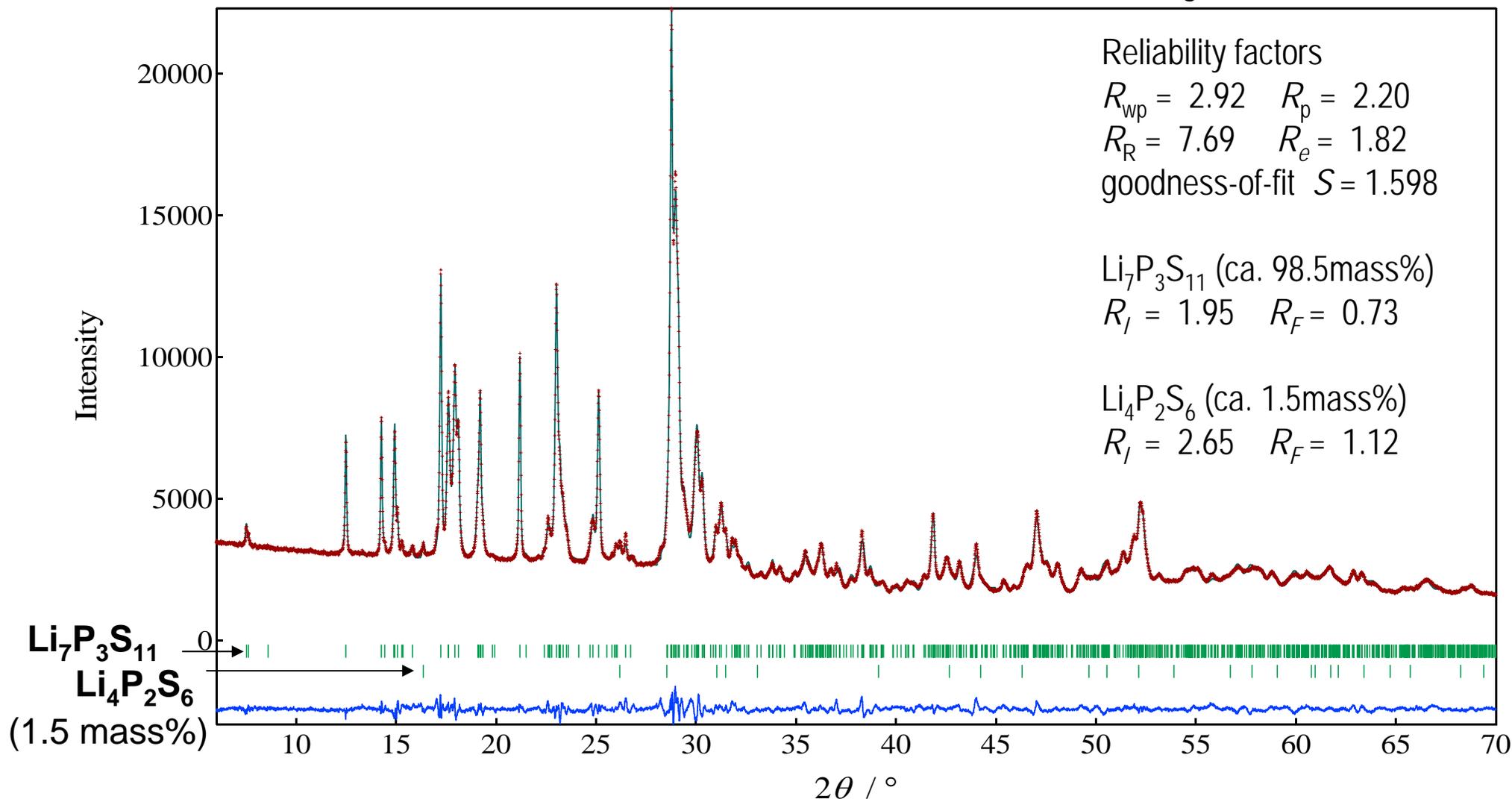
Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>結晶は、P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>とPS<sub>4</sub><sup>3-</sup>から構成

# 放射光を用いた $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ のX線回折パターン

東北大 山根教授 との共同研究  
出光興産(株) 柴田博士

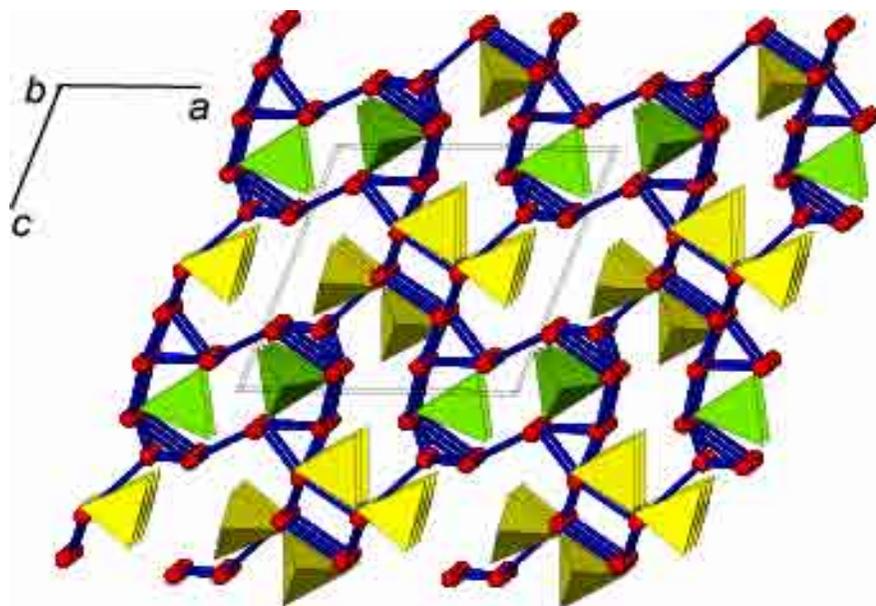
Debye-Scherrer IP camera installed at SPring-8・BL19B2

Wavelength = 1.49738 Å



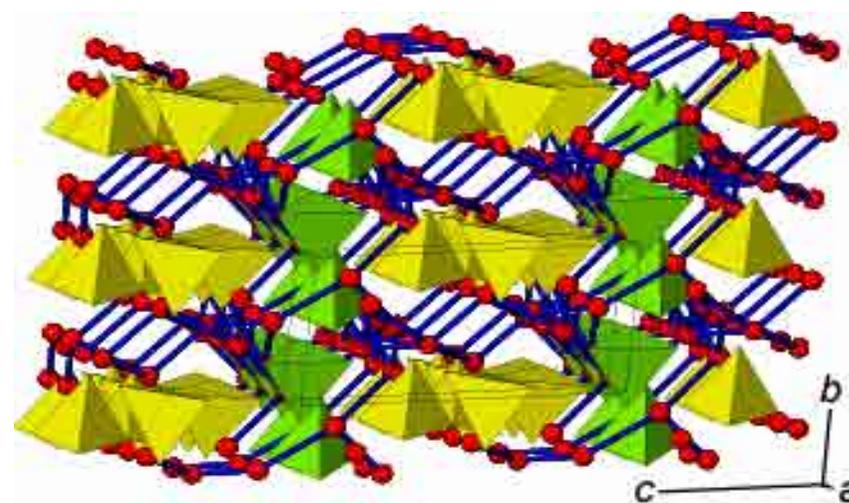
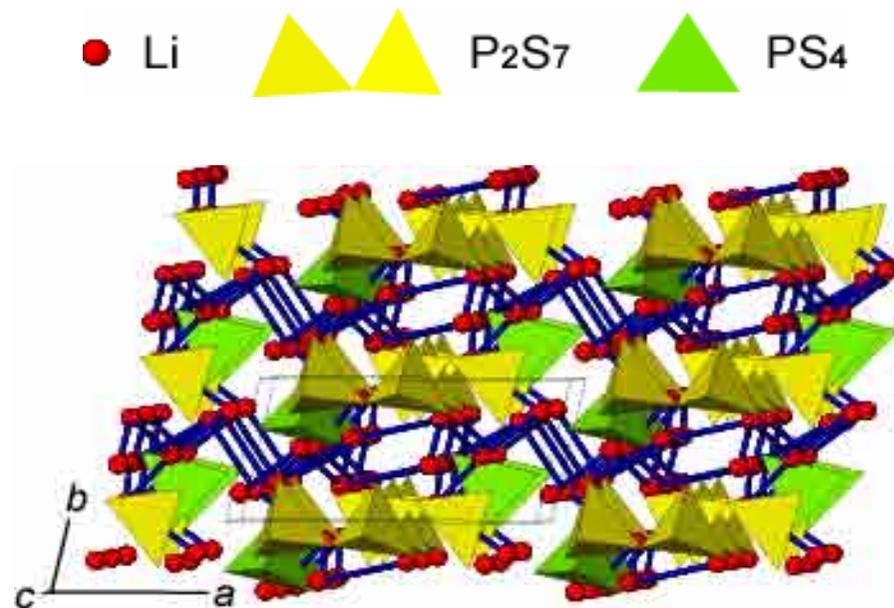
H. Yamane *et al.*, *Solid State Ionics*, 178, 837 (2007).

# 超イオン伝導性結晶 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の構造モデル

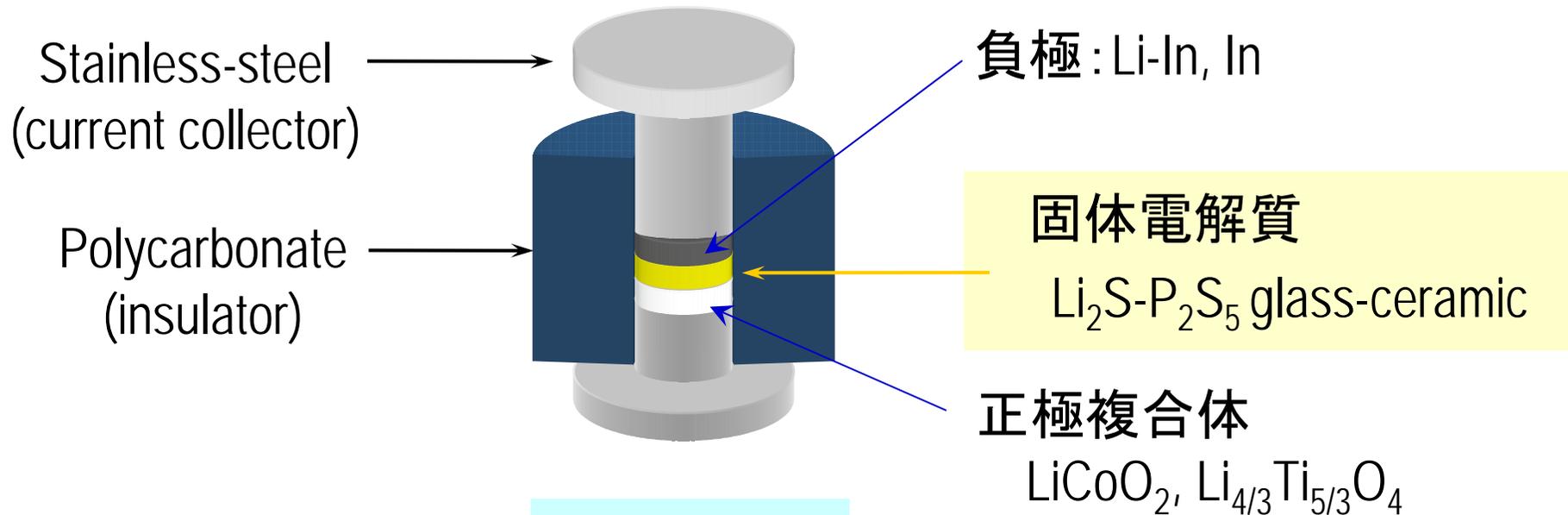


Crystallographic data

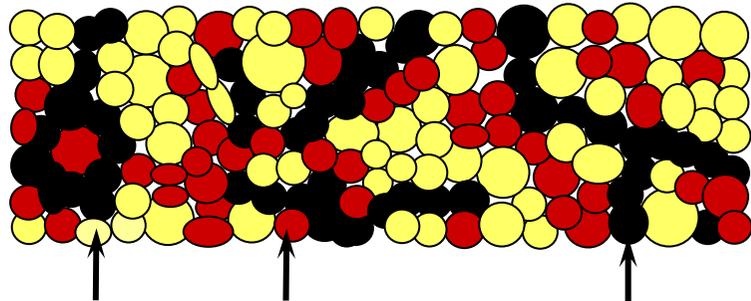
Formula	$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$
Formula weight	988.45
Space group	$P\bar{1}$ (No.2)
Z	2
Cell parameters	
a	12.5009(3) Å
b	6.03160(17) Å
c	12.5303(3) Å
$\alpha$	102.845(3)°
$\beta$	113.2024(18)°
$\gamma$	74.467(3)°
Lattice volume	829.35(4) Å <sup>3</sup>
Density (calc.)	1.98 Mg/m <sup>3</sup>
Density (mes.)	1.91 Mg/m <sup>3</sup>



# 全固体リチウム二次電池の構築



## 電極複合体

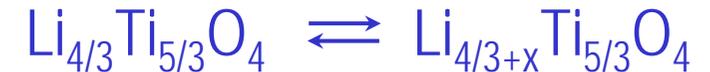
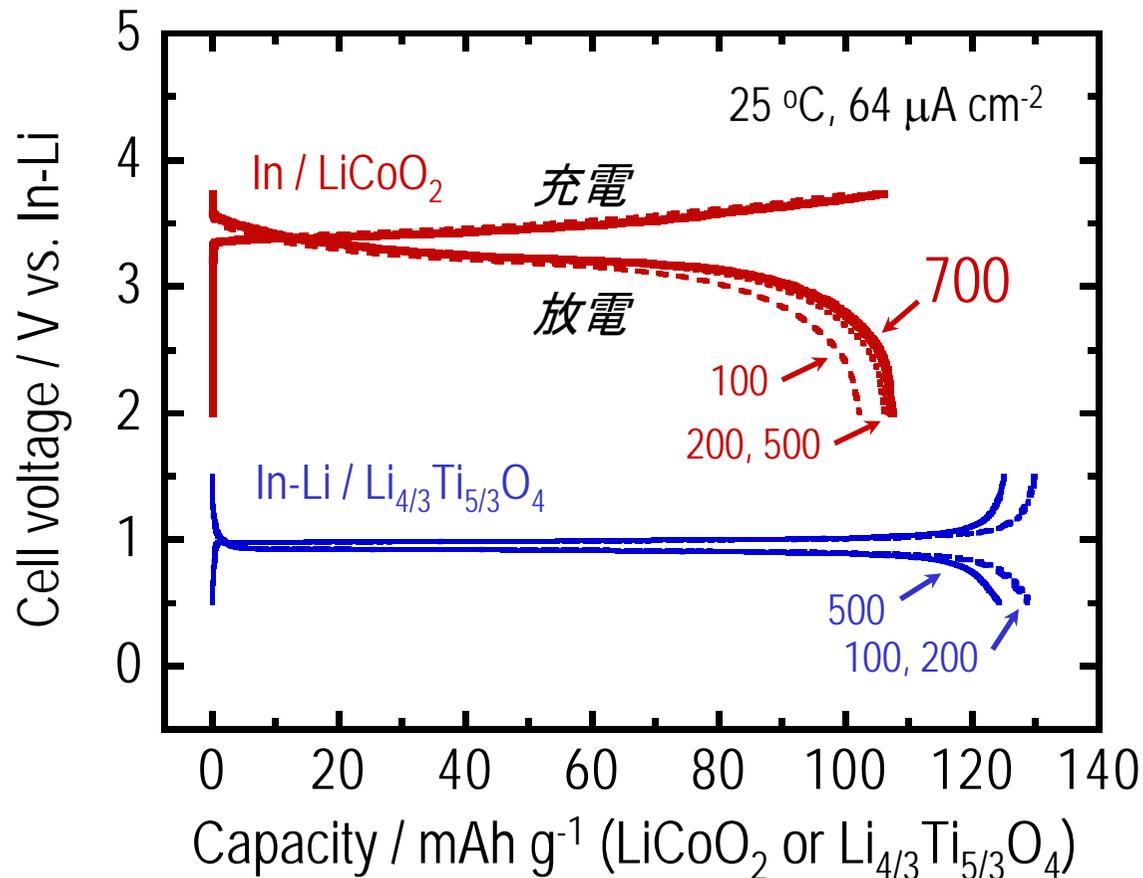


リチウムイオンおよび電子の  
伝導パスを構築する

固体電解質 (Li<sup>+</sup>伝導パス)    電極活物質    アセチレンブラック = 38 : 57 : 5 (wt %)  
(電子伝導パス)

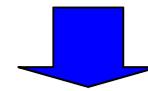
# 定電流充放電曲線

In or In-Li /  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  ガラスセラミック /  $\text{LiCoO}_2$  or  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$



良好なサイクル特性を示す

課題：  
電池の高出力化と高容量化



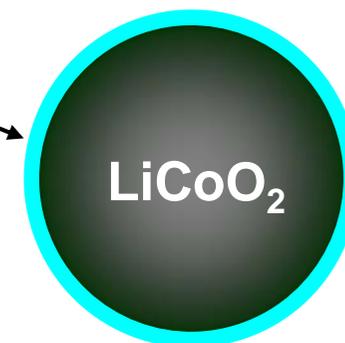
電極/電解質固体界面の  
設計が重要

# 全固体電池の高出力化 ～電極活物質の表面修飾～

- ・遷移金属酸化物( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiNbO}_3$ )  
による $\text{LiCoO}_2$ 粒子の表面修飾

N. Ohta, K. Takada *et al.*, *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006);  
*Electrochem. Commun.*, **9**, 1486 (2007).

ゾルーゲル法による  
 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ コーティング  
(0.6 wt%)

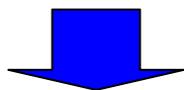


硫化物固体電解質を用いた全固体電池  
の出力特性が大幅に向上

本研究

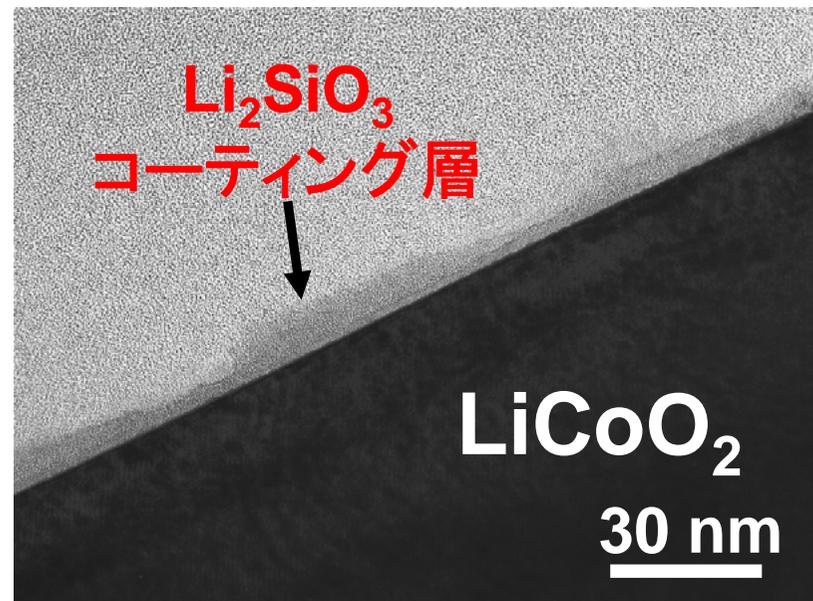
遷移金属を含まない酸化物  
による $\text{LiCoO}_2$ 粒子の表面修飾

- ・ $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ガラス
- ・ $\text{SiO}_2$ ガラス



全固体電池の界面抵抗や  
充放電特性に及ぼす影響

A, Sakuda *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** (2008) A1;  
*J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A27.

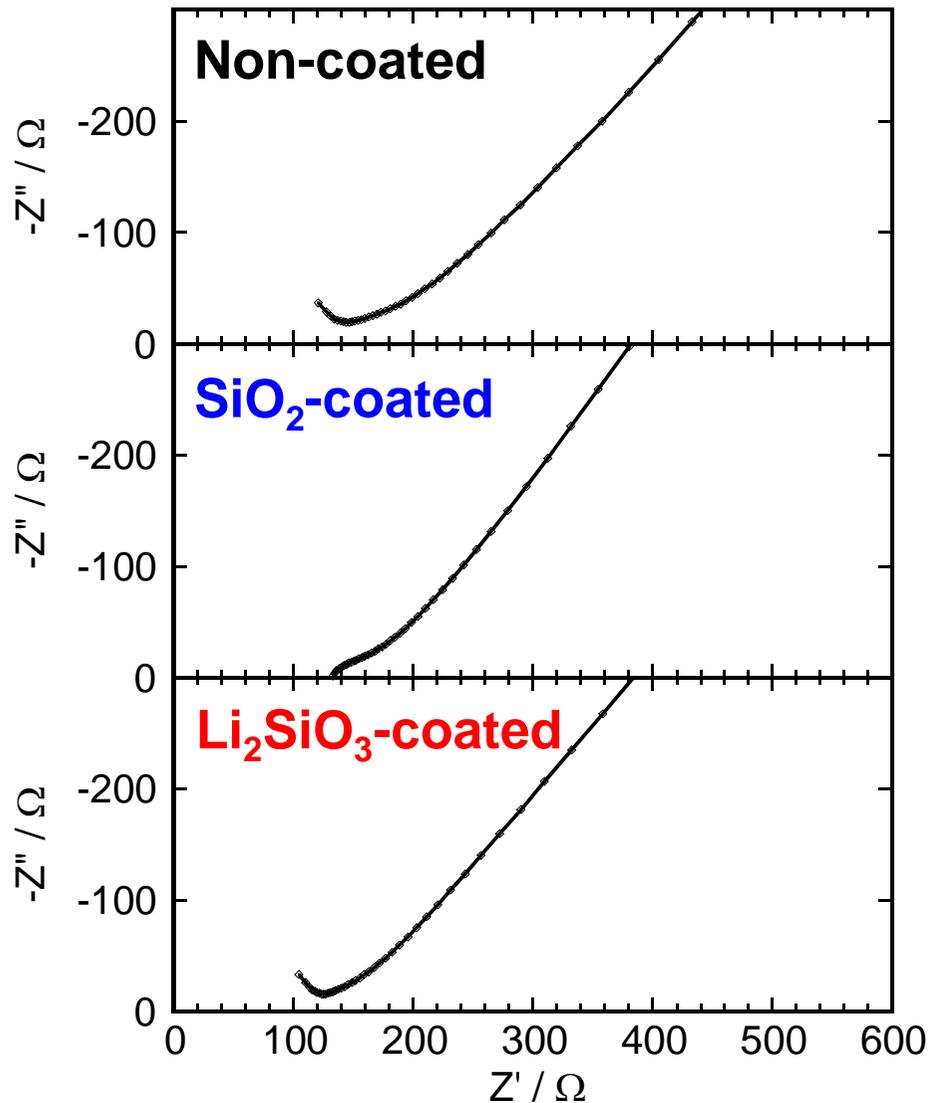


$\text{LiCoO}_2$ 粒子断面のTEM像

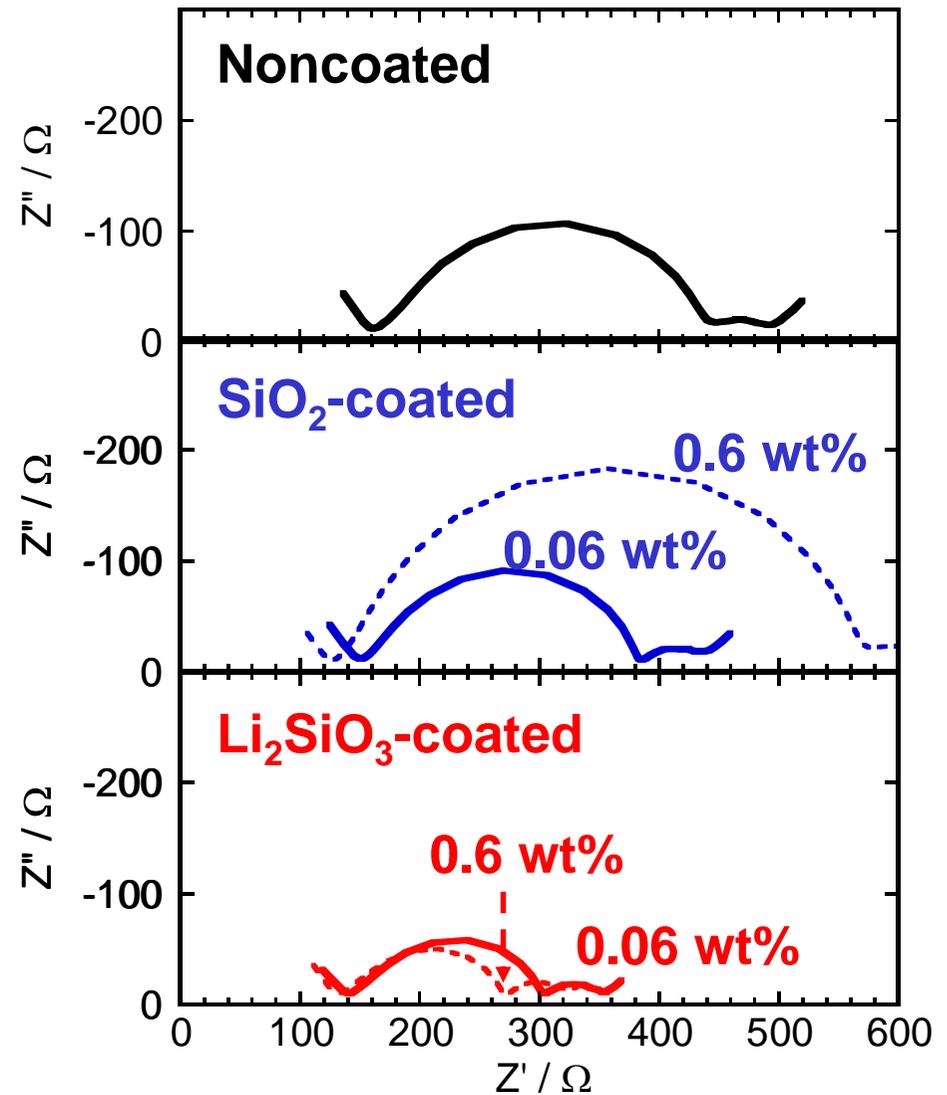
コーティング層の厚み: 約10 nm

# 充電前後における全固体電池のインピーダンスプロット

Before cycling (OCV  $\doteq$  400 mV)



After charging to 4.2 V (vs Li)



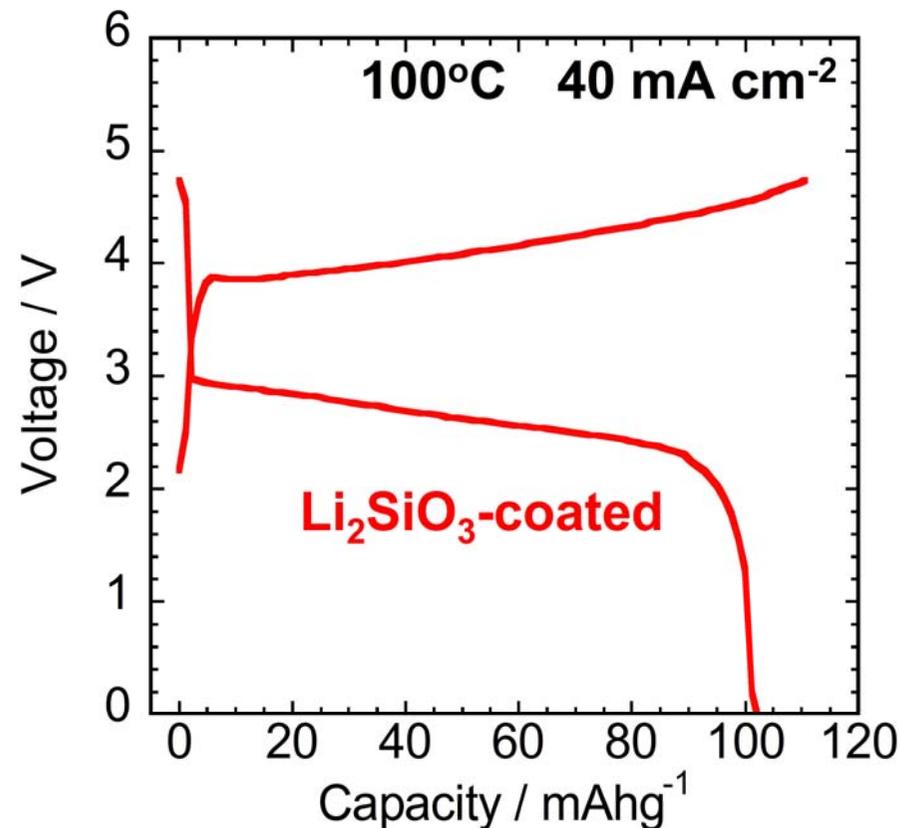
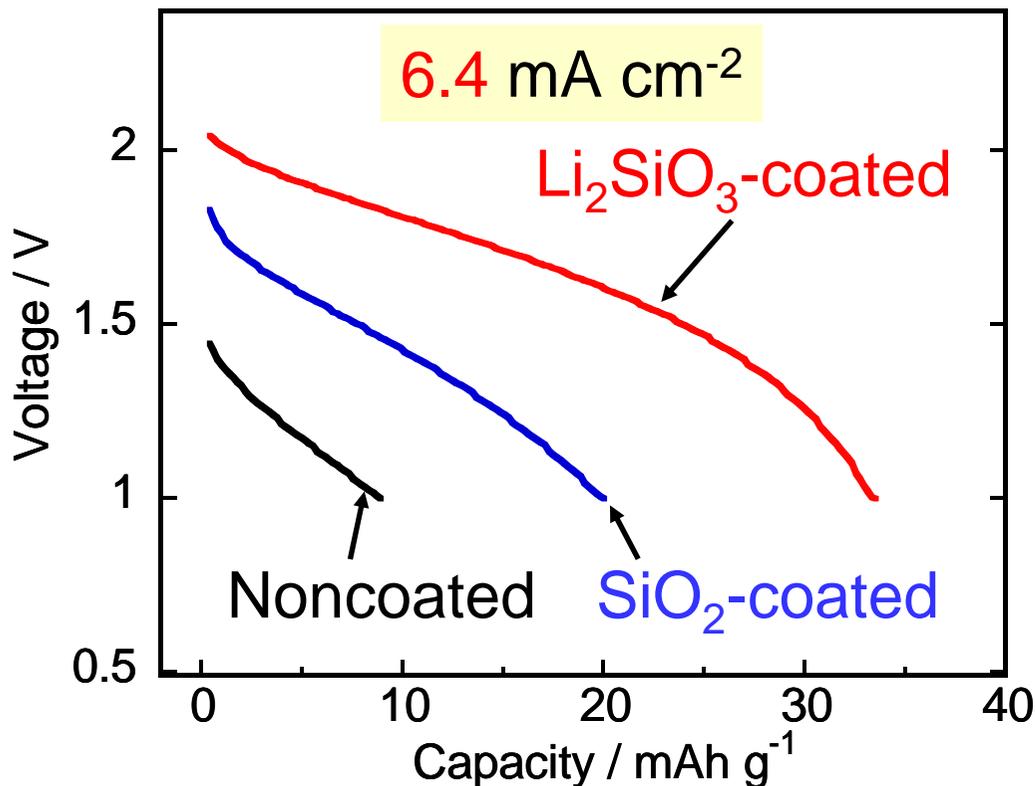
界面抵抗の低減にはリチウムイオン伝導性酸化物のコーティングが効果的

# 高電流密度における電池の作動特性

In / SE / LiCoO<sub>2</sub>

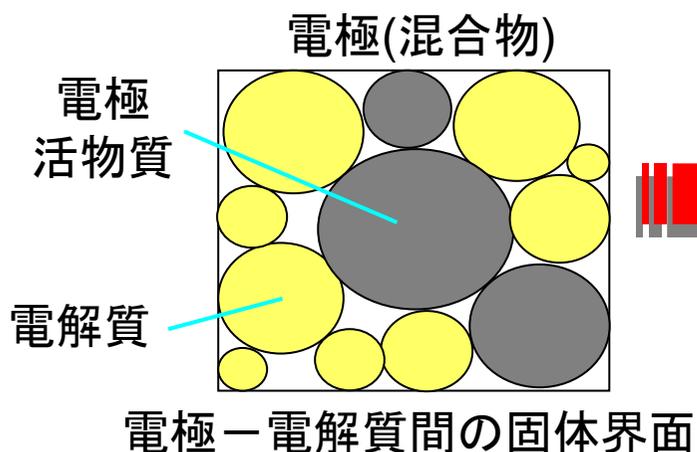
After 1st charge to 3.6 V (vs Li-In) = 4.2 V (vs. Li)  
current density: 0.13 mA cm<sup>-2</sup>

高温(100 °C)での作動特性



Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>コーティング ⇒ 出力特性の向上に有効

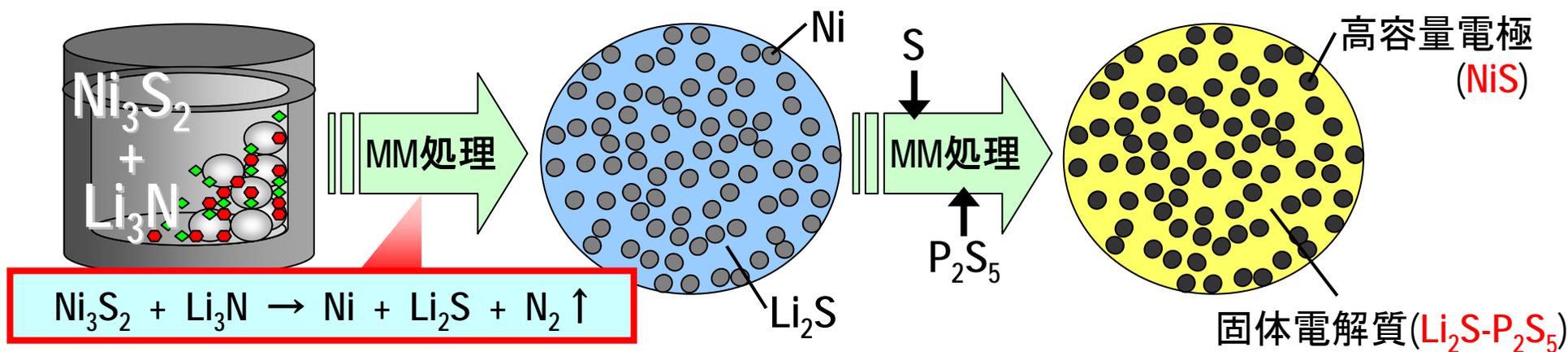
# 電極-電解質ナノ複合体のメカノケミカル合成と全固体電池の高容量化



全固体電池の特性向上のためには良好な固体界面の構築手法の開発が必要

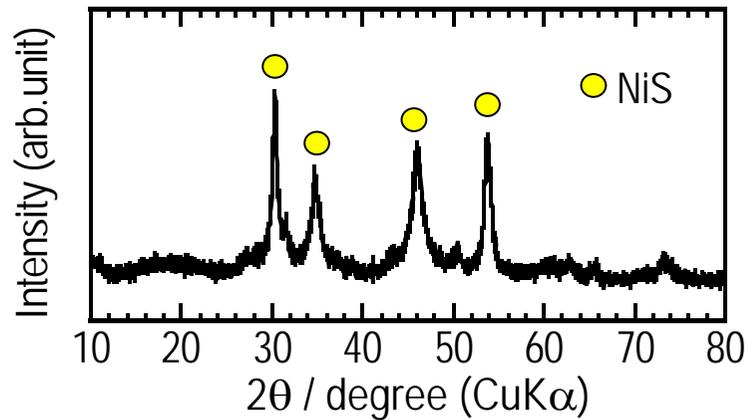
## メカノケミカル法を用いた電極/電解質ナノ複合体の作製

電極/電解質間の接触面積の増大



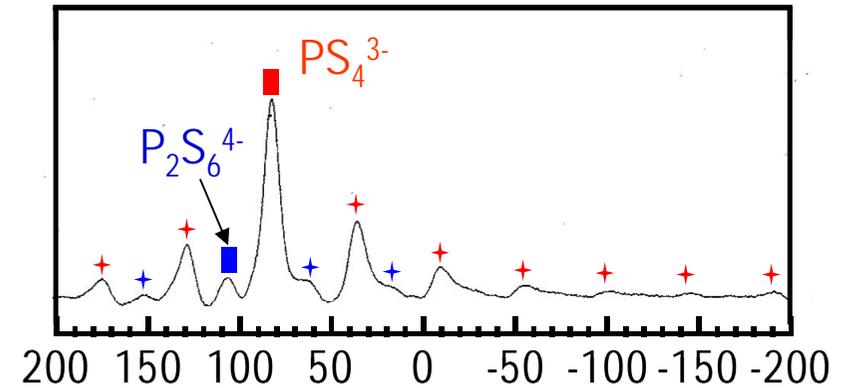
# NiS-(Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)ナノ複合体の構造解析

## XRDパターン



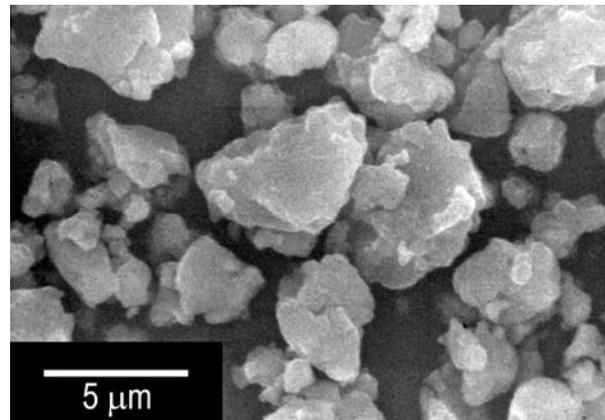
NiS電極が存在

## <sup>31</sup>P MAS-NMRスペクトル



80Li<sub>2</sub>S・20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>ガラス電解質が存在

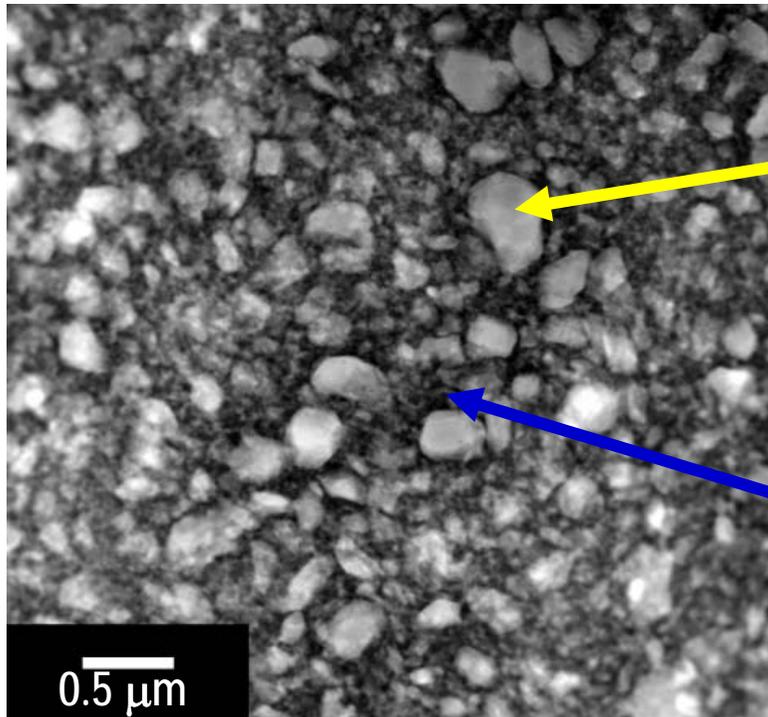
## SEM像



粒径1~5 μm程度の粒子

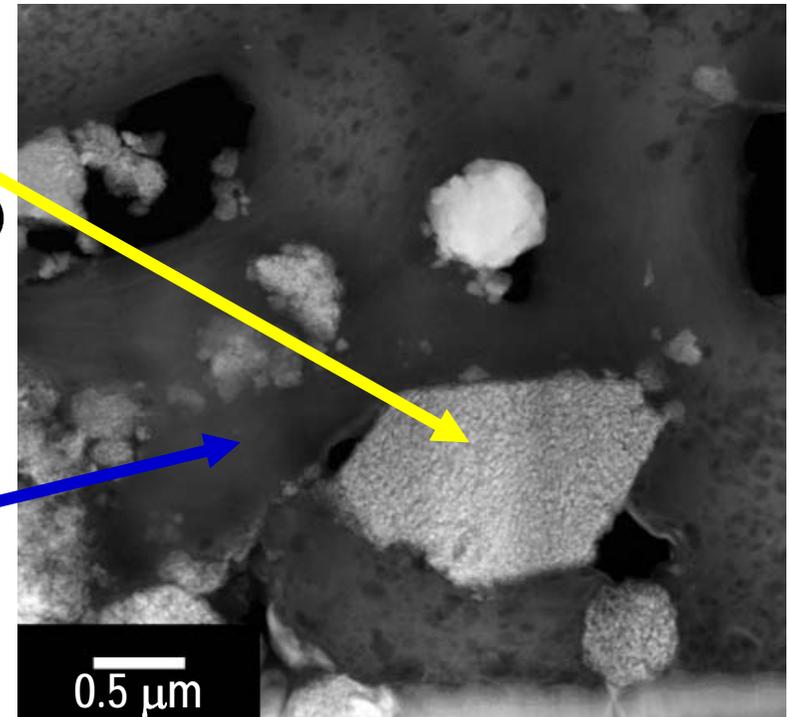
# High-Angle Annular Dark Field (HAADF)-STEM 像

NiS-80Li<sub>2</sub>S·20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ナノ複合体



粒径 10 ~ 500 nm

NiSと80Li<sub>2</sub>S·20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の混合体  
(NiS : 80Li<sub>2</sub>S·20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> = 57.3 : 42.7 (wt%))



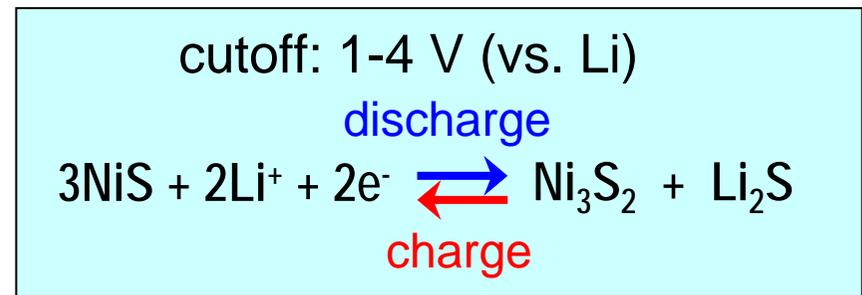
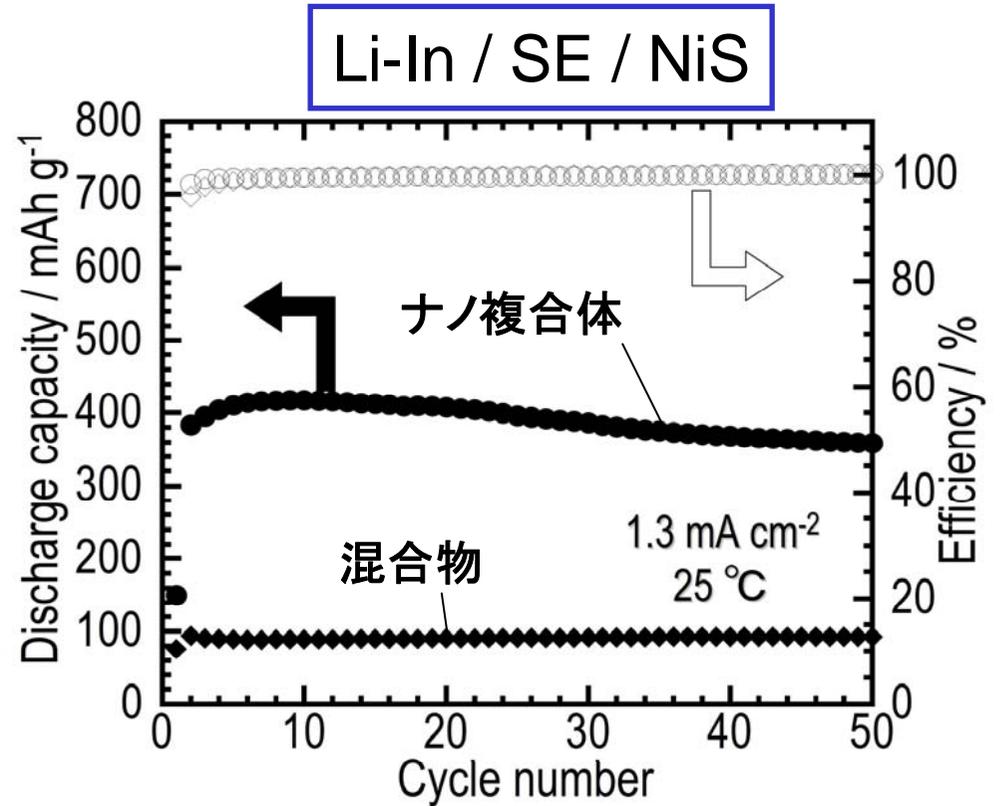
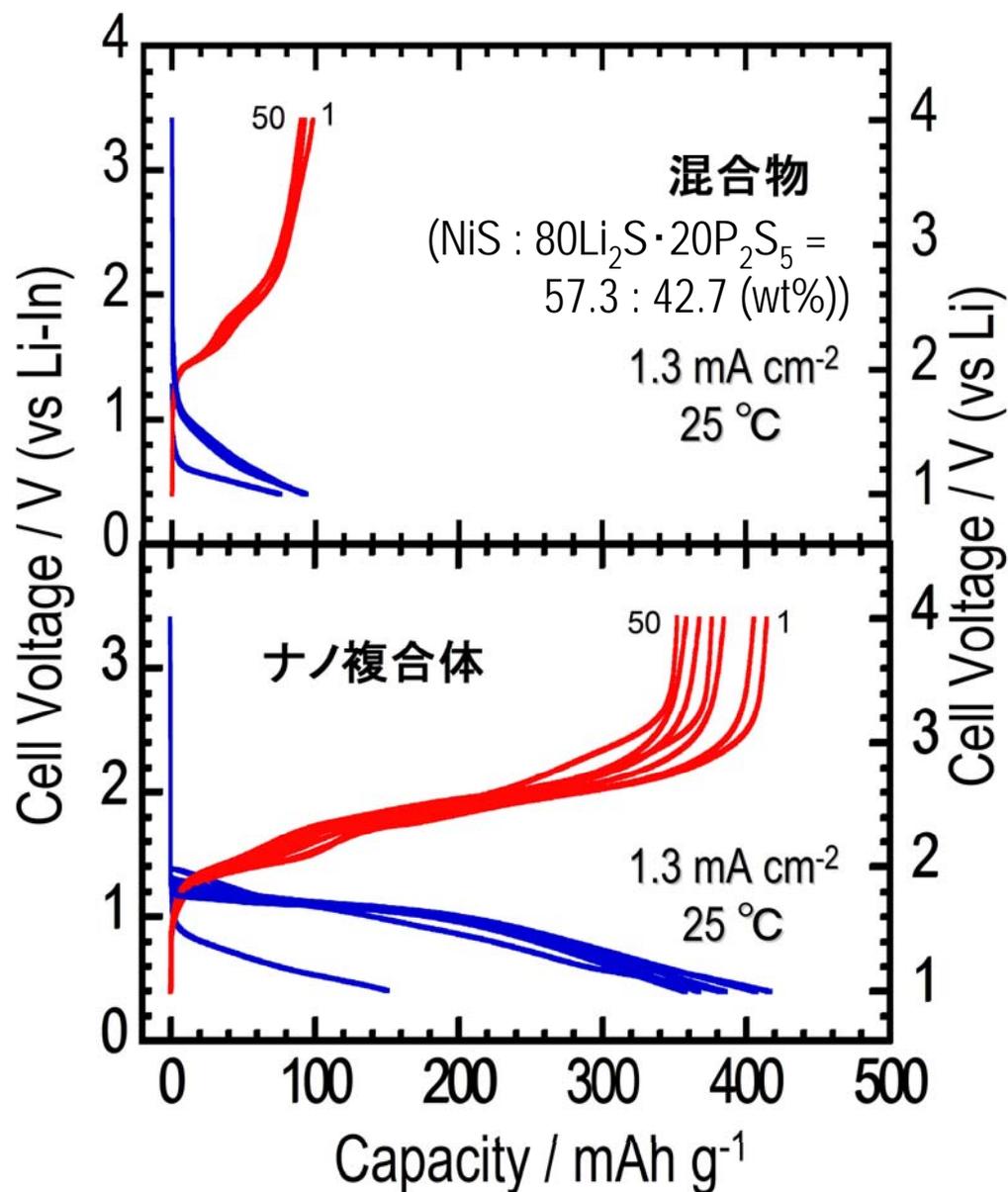
粒径 0.1 ~ 2 μm

Bright area  
電極活物質 (NiS)

Dark area  
固体電解質  
(80Li<sub>2</sub>S·20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)

混合体に比べてナノ複合体は、電極活物質—  
固体電解質間の接触面積が非常に大きい

# NiS-(Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) ナノ複合体を電極に用いた全固体電池



ナノ複合体電極を用いた全固体電池は、高容量を保持

## まとめ

---

- ガラス組成や結晶化条件を制御することによって、高いリチウムイオン伝導性を示す硫化物ガラスセラミック電解質を開発した。
- 硫化物電解質を用いた全固体リチウム電池の出力特性の向上には、電極/電解質間にバッファ層を挿入し、電極/電解質界面抵抗を低減することが重要である。
- 電極/電解質のナノ複合体を用いることによって、電極/電解質の接触面積を増大させることが可能となり、良好なサイクル特性を示す高容量全固体電池(Li-In/NiS)が得られた。

