

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Li10GeP2S12固体電解質を用いた全固体電池正極複合体の微細構造と電池特性
Title(English)	
著者(和文)	山田悠斗
Author(English)	Yuuto Yamada
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11506号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,菅野 了次,荒井 創,北村 房男,和田 裕之,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11506号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  固体電解質を用いた全固体電池  
正極複合体の微細構造と電池特性

物質理工学院 応用化学系 エネルギーコース  
菅野・平山研究室  
17D20598 山田悠斗

## 1. 序論

リチウムイオン二次電池は小型電子機器用電源として広く普及しており、近年は電気自動車や発電所用の電源など大型デバイスへの応用も進んでいる。将来、電力をより大規模かつ効率的に使用するために高い安全性や高エネルギー密度特性を有する二次電池の需要が急速に高まっている。イオン導電体である無機固体電解質を用いた全固体電池は不燃性、積層化による高エネルギー密度化が可能、広範な作動温度範囲といった優れた性質を有していることから大規模化に貢献すると考えられ、次世代社会を支えるエネルギーデバイスの候補として研究が進められている。特に硫化物系固体電解質は高いイオン伝導度を示し、中でも $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS)は室温で液系電解質に匹敵するイオン伝導度を有しているため全固体電池の実用材料の候補として期待されている。

しかし全固体電池の実用化にはまだ多くの課題がある。全固体電池における性能の因子は非常に複雑であり、結晶構造における固体イオニクスのようなマイクロなスケールから材料粒子間のイオンのやりとりといったマクロなスケールまであらゆる要素が統合されて全固体電池という一つのデバイスとしての特性を決定づけている。そのため高いイオン伝導度を有する固体電解質性能を活かすためにはマクロスケールでの最適化も行う必要がある。

一般的にバルク型全固体電池においては活物質と固体電解質粉末を混合させることによって単位体積あたりの反応面積を拡大し、各活物質粒子の電荷移動におけるイオン伝導経路を確保している。この複合体電極構造はマクロスケールにおける重要な特性因子を数多く含んでいるがその詳細な相関については明らかになっていない点が多い。

本研究では全固体電池の複合体電極における電極微細構造と電気化学特性の相関について明らかにすることを目的とし、電気化学分析による全固体電池評価を行った。評価の前提として様々なパラメータが存在する電極中において固体電解質粒径に焦点を当てた分析を行うために、バルク特性は同一でサイズのみが異なる固体電解質の作製、分離の検討を行った(第3章)。続いて得られた固体電解質を用いた全固体電池において、電極を構成する電解質粒子の粒径効果と体積分率が電池特性に与える影響(第4章)及び充放電サイクル時の内部抵抗変化(第5章)について電気化学分析を通じて評価を行なった。また、電気化学的な

分析のみでは捉えられない電極構造内の局所的なリチウムイオンの導電挙動を可視化させる試みとしてイオンビームによるリチウム分布分析についても検討した(第6章)。

## 2. 粒度分布が異なる $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の合成、構造、電気化学特性評価

本章では電極構造における固体電解質の粒径効果について、以降の章で議論するための前段階として、異なる粒度分布特性を有する固体電解質粒子の作り分けの検討を行った。粒径による構造的なパラメータに焦点を当てた評価を進めるにあたって、バルク材料としての本質的なイオン導電性の差異が粒径によって生じるかを明らかにし、導電性の影響を分離した評価を行うことが必要となる。本研究では低温環境における交流インピーダンス測定を行い、固体電解質のバルク抵抗と粒界抵抗成分を分離させ、材料の本質的な物性について評価を行なった。

### 2.1 実験手法

固体電解質 LGPS は、原料となる  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{GeS}_2$  を所定比で乳鉢で混練し、振動ミルによる粉碎処理を行なった後、真空下で  $550^\circ\text{C}$ 、8 時間保持の条件で焼成することで合成された。得られた固体電解質は電子顕微鏡による観察で粒度分布特性の評価を行い、粉碎時間との相関を調べた。また、電解質を用いた正極複合体を組み込んだ全固体電池を作製し、粒径効果について評価を行なった。さらに一度合成した LGPS を再度機械粉碎し、より小さな固体電解質粒子が得られるかについて検討を行った。また、微小で粒径のばらつきの少ない固体電解質を得るためにナイロンメッシュによる分級処理を行った。得られた固体電解質を  $175\text{ K}$  の低温環境下でバルク抵抗、粒界抵抗を増大させることで、交流インピーダンス測定時に各成分を分離させ、材料の本質的なイオン導電性について評価を行なった。

### 2.2 結果と考察

固体電解質の粒径は機械粉碎処理時間が 60 分の時、最も小さい平均径  $5.84\ \mu\text{m}$  となった。この条件の固体電解質を電極構成に用いることでリチウム利用率が向上することが確認された。さらに小さな固体電解質を得るため合成後の固体電解質の再粉碎処理を行うと粒子は微小化したが、非晶質化とともに LGPS 相の分解が確認された。再度  $550^\circ\text{C}$  の熱処理を行うことで結晶性 LGPS 相が得られたが、異相の残留に伴う導電率の低下が引き起こされ、単純な粉碎による結晶性固体電解質の微小化を行うのは困難であることが確認された。  $10\ \mu\text{m}$  メッシュによる分級処理を行った固体電解質は平均径  $3.20\ \mu\text{m}$  となった。低温インピーダンス測定により分級前後の固体電解質のバルク抵抗、粒界抵抗を評価すると、バルク抵抗は一致している一方で粒界抵抗は分級後は 3 倍近く増大していた。このことから本質的な材料のイオン導電性は変わらないが構造由来の抵抗成分に違いが生じることが明らかとなり、以降の分析における電池特性はこの構造の違いによって生じるものである

と定義できることを示した。

### 3. LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 正極複合体の微細構造と電気化学特性

本章では複合体電極を構成する LGPS 固体電解質の粒度分布と体積分率に着目し、複合体電極の導電特性や抵抗値、複合電極を用いた電池のレート特性について評価した。異なる粒度分布の電解質はメッシュによる分級処理によって選別を行い、10 μm メッシュを通過したものを < 10 μm サンプル、20 μm は通過したが 10 μm は通過しなかったものを 10-20 μm サンプルとした。

#### 3.1 実験手法

LiCoO<sub>2</sub>(平均径 7.96 μm) と分級なし (平均径 5.84 μm)、< 10 μm (平均径 3.20 μm)、10-20 μm (均径 7.91 μm) の三つの粒度分布を有する電解質をの複合体を 140 rpm、10 分間テーブルミルによって混合することで得た。この時の混合比は LiCoO<sub>2</sub> の体積分率 50~90 vol% まで異なる比率のものを作製した。これらサンプルは直流分極法によって伝導度の評価を行った。電子、イオン伝導度は[Au/複合体/Au]で構成されるイオンブロッキングセルと [InLi/LGPS/複合体/LGPS/ InLi]で構成される電子ブロッキングセルを用いて直流抵抗を求め、算出した。全固体電池は複合体を正極として用いて[複合体/LGPS/InLi]の構成とし 1.9-3.6 V(vs. InLi)電位範囲で 0.05 C から 5 C までの異なる充放電レートで評価した。電池の交流インピーダンス測定による抵抗値評価は充電容量 50 % の時に行なった。複合体は EDX による元素マッピングにより活物質の分散状態を評価した。

#### 3.2 結果と考察

電解質粒子径により複合体電極内の混合状態に違いが見られた(図 3)。< 10 μm 電解質サンプルは活物質の半分未満の粒径の電解質の割合が多く(図 4)、複合体構造の均質化に寄与する一方で空隙が生じやすくなる傾向が見られた。また各複合体の伝導度を評価すると、粒径によらずイオン伝導は活物質 80 vol % より大きくなると下限値となっていた。また、分級なし電解質においてイオン、電子伝導ともに最も優れた特性となることが明らかとなった(図 5)。この結果は電解質の粒界抵抗の寄与が粒径によって異なることに起因していると推察される。また LiCoO<sub>2</sub> 割合が 50 % の複合体で全固体電池を作製し充放電特性を評価すると、分級なしサンプルが最も放電容量が高く、正極由来の抵抗値が低くなることが確認された (図 6, 7)。この傾向から微小電解質粒子で複合体が構成される場合、活物質粒子との接触部近傍の空隙形成が接触点を局所化させることで抵抗値が高くなる可能性が示唆された。さらに分級なしサンプルで異なる体積分率の効果を調べると 0.05 C では LiCoO<sub>2</sub> が 70%、5C では 50% の時に放電容量が高くなる(図 8)ことから、活物質中のリチウム利用率を高めるためには低レートでは活物質との接触、高レートではイオン伝導パスの確保が重要であることが明らかとなった。

#### 4. $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 正極複合体のサイクル劣化機構解析

本章では前章に引き続いて粒度分布の異なる固体電解質を用いた複合体電極を用いて充放電サイクル試験を行なった際の内部抵抗支配因子の変化について評価している。内部抵抗は抵抗層の形成と活物質-電解質の接触損失の二つの要素の影響を受けるが、それらを分離する手法は確立されていない。どちらがプロセスにおいてより支配的となるのかについて本研究ではサイクル後に再加圧して接触状態を改善させ、その際の抵抗値変化を調べた。さらに抵抗層が接触界面に形成されると次第に電荷移動反応への寄与が大きくなることが予測されるため、電荷移動抵抗成分の時定数の評価から抵抗層の形成について評価した。

##### 4.1 実験手法

$\text{LiCoO}_2$  体積比率 50% で各電解質を用いた複合体を作製し、1 C レートで充放電サイクルを行なった。その際に 10、80、200 サイクル後にペレットセルを 533 MPa で再加圧を行いその前後で交流インピーダンス測定を行なってその前後の抵抗値の変化を調べた。その際に電荷移動抵抗成分の頂点周波数から得られる時定数と電荷移動成分の抵抗値と静電容量値の積から得られる時定数の値を比較し、その関係の変化から異なる時定数を持つ抵抗層の形成の評価を行なった。

##### 4.2 結果と考察

初期サイクルでは再加圧による抵抗成分の低減が顕著に見られ、接触損失に由来した抵抗増大が支配的であることが明らかとなった。一方粗大電解質で構成される 10-20  $\mu\text{m}$  サンプルは加圧により抵抗値が増大しており、外部加圧による活物質の欠損が生じたと考えられる。加圧による効果はサイクルを重ねると小さくなるが微小電解質の場合は 80 サイクル後も低減効果が得られており、微小粒子の方が接触損失を生じやすいことが明らかとなった(図 10)。また、初期サイクルにおける電荷移動の時定数値は周波数から求めた値と一致しているが、サイクルを重ねることで次第に抵抗値と静電容量から算出した値が大きく見積もられるようになった(図 11)。これは低周波数域に新たな電荷移動抵抗成分が生じていることを示唆している。この増大は微小電解質粒子の場合に顕著に変化しているため微小粒子の方が抵抗層形成が生じやすいと考えられる。したがって電池のサイクル特性の点においても粒度分布のばらつきを持つ電解質の方が複合体構成に適していることが明らかとなった。

#### 5. マイクロイオンビームを用いた全固体電池断面のリチウム分布観察

本章では電気化学特性では捉えることのできない複合体電極内のリチウムイオン伝導、濃

度変化を観察するためプロトンビームを用いた粒子線励起 X 線/ $\gamma$  線 (Particle Induced X-ray/ $\gamma$ -ray emission, PIXE/PIGE) 分析を行なった。本手法は高エネルギー(MeV 以上)のイオンビームと対象原子の非弾性散乱相互作用を利用し、生じた X 線/ $\gamma$  線を検出することで二次元元素マッピングの情報を  $\mu\text{m}$  スケールで得ることができる。軽元素であるリチウムに対しても高感度で検出できるため、全固体電池の電極断面上の濃度変化分析への応用の検討を行い、その有効性について評価を行なった。

## 5.1 実験手法

[LiCoO<sub>2</sub>:LGPS:AB(60:30:10 wt %)/LGPS/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:LGPS:AB(30:60:10 wt %)]構成の全固体電池を作製し、充電前、充電後[0.05C, 2.6V (vs. LTO:LGPS:AB)]の二つのサンプルを半月状に分割しその正極、電解質層界面近傍 100 $\mu\text{m}$  四方領域の観察をそれぞれ行なった(図 12)。サンプルに対して 3MeV プロトンビームを 20 分間照射し検出情報の積算を行なった。

## 5.2 結果と考察

充電容量は 88 mAh/g であり見積もられたリチウム濃度変化は 0.004 mol/cm<sup>3</sup> であった。正極複合体中のリチウム濃度変化はリチウムを含有した LGPS の存在によって直接観察するのは困難だった。しかし濃度変化しない活物質中のコバルト強度で規格化した Li/Co の値で評価を行うことで微小なリチウム変化を捉えることに成功した。その強度をカラーマッピングで表すと明瞭に正極内のリチウム濃度が減少していることが確認された(図 13)。微小なリチウム変化を検出できることから電極内の反応分布を捉えるのに有効であることが確認され、将来的な電極内反応分析への応用が可能であることが示された。

## 6. 結言

本研究において全固体電池における電極微細構造と電気化学特性の相関分析及びイオンビームによる電極構造内のリチウム観察の検討により以下のことを明らかにした。

- (i) 複合体電極を構成する Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 固体電解質粒子は微小粒子と粗大粒子をともに含有した粒度分布のばらつきがある粒子系の場合、イオン伝導や電荷移動抵抗の点で優れた電気化学特性を示し電池特性の向上に寄与する。
- (ii) 全固体電池の充放電過程において低レート(0.05 C)では複合体電極内の活物質-電解質の接触面積、高レート (5 C)ではイオン伝導パスの確保が放電容量値の向上に寄与する。
- (iii) 充放電サイクルにおける複合体電極の内部抵抗は、初期サイクルでは活物質-電解質接触の損失に伴う抵抗増大、後期サイクルでは抵抗層の形成に伴う抵抗増大が支配的となる。

- (iv) 充放電サイクルにおける抵抗成分の増大も(i)と同様に、複合体電極中の固体電解質が微小粒子と粗大粒子を含有する場合において抑制できることが分かった。
- (v) 電極断面に対するプロトンビームを用いた PIXE / PIGE 分析により、検出された  $[\text{LiCoO}_2: \text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}]$  複合体電極内の元素強度から Li / Co 値を評価することで電極内における  $10^{-3} \text{ mol / cm}^3$  オーダーの微小なりチウム量変化を可視化することができる。

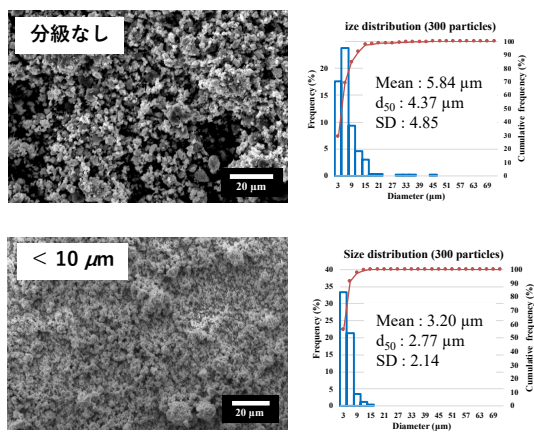


図 1 分級前と  $10\mu\text{m}$  分級後の各固体電解質の粒子形態と粒度分布

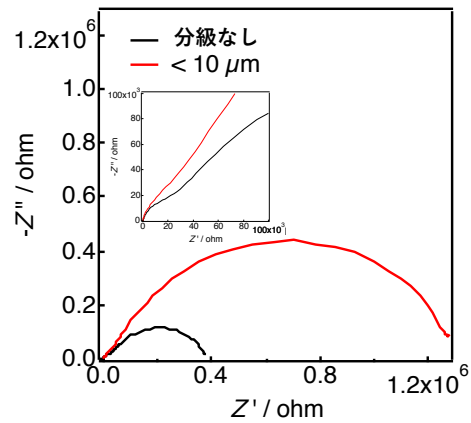


図 2 175 K における分級前と  $10\mu\text{m}$  分級後の各固体電解質のナイキストプロット

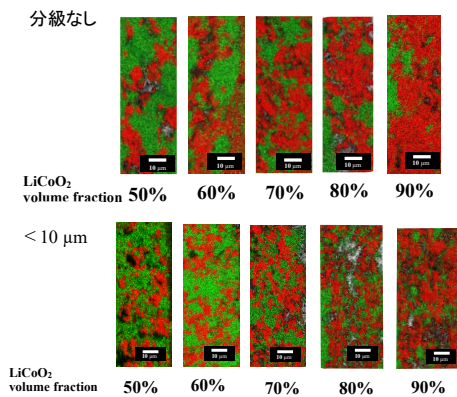


図 3 分級なし、 $< 10 \mu\text{m}$  電解質を用いた異なる  $\text{LiCoO}_2$  体積分率の  $[\text{LiCoO}_2:\text{LGPS}]$  複合体電極断面の EDX 像

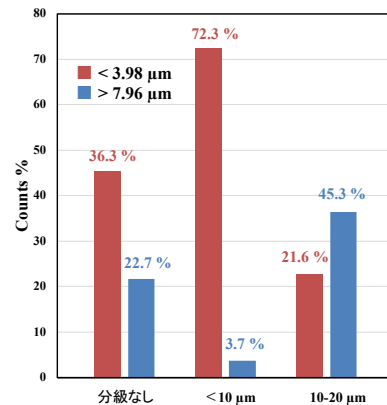


図 4  $\text{LiCoO}_2$  平均粒径  $7.96 \mu\text{m}$  に対する各電解質の含有粒子径割合の違い

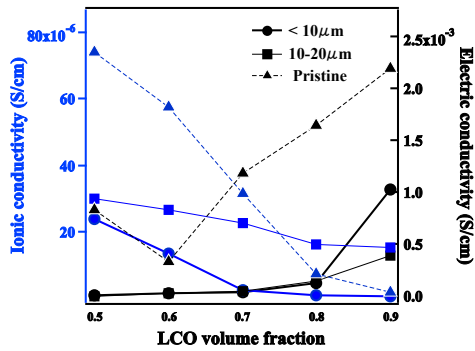


図5 各電解質粒子を用いた際のイオン、電子伝導度と体積分率の関係

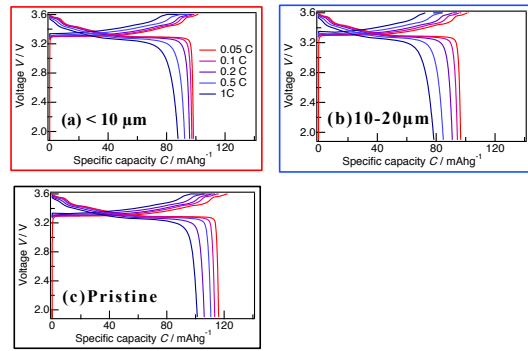


図6 各電解質粒子で構成された  $\text{LiCoO}_2$  体積分率 50% 複合体電極を用いた全固体電池の充放電レート特性

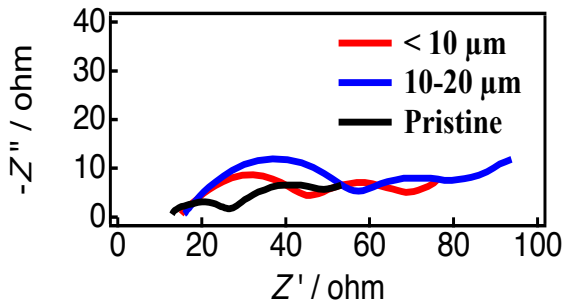


図7 図6のセルの初期サイクルにおける容量50%時のナイキストプロット

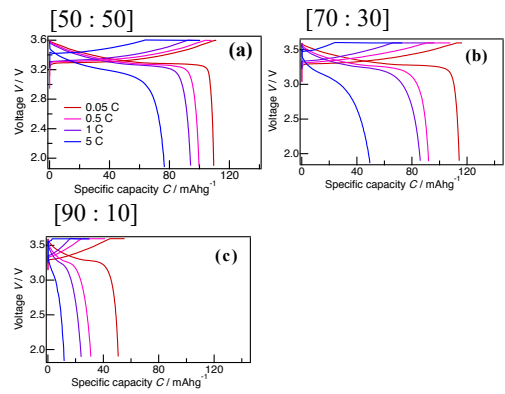


図8 分級なしサンプルの異なる異なる体積分率の複合体電極における充放電レート特性

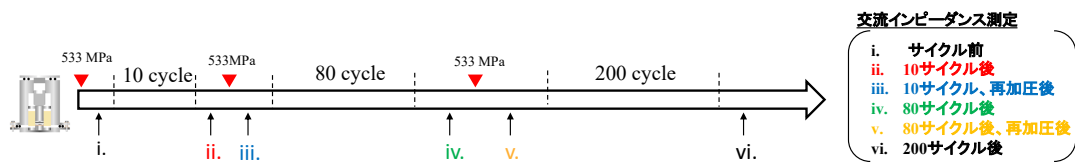


図9 充放電サイクル後の再加圧プロセス

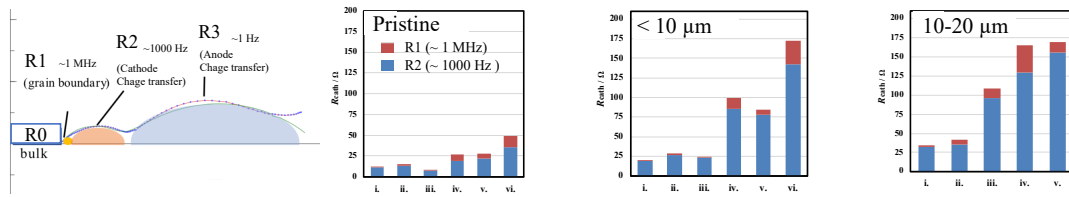


図 10 各サンプルのプロセスにおける抵抗値変化

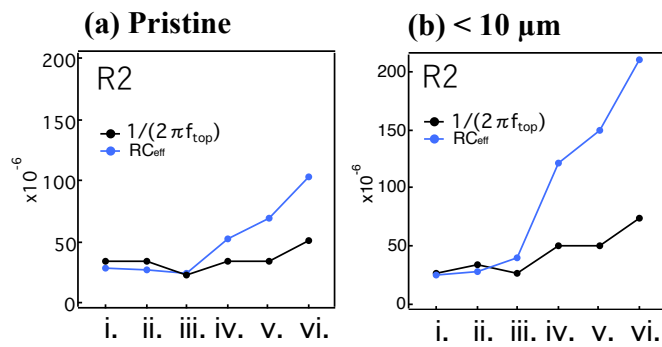


図 11 各サンプルのプロセスにおける電荷移動成分の時定数変化

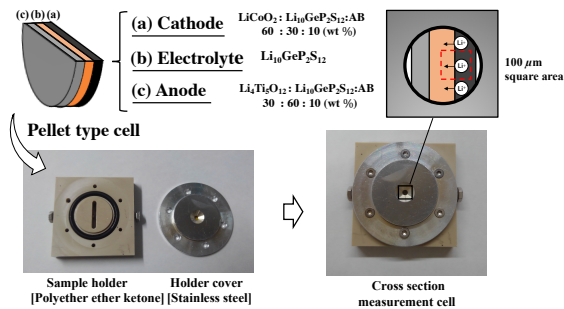


図 12 ペレット型全固体電池とイオンビーム観察用測定セル

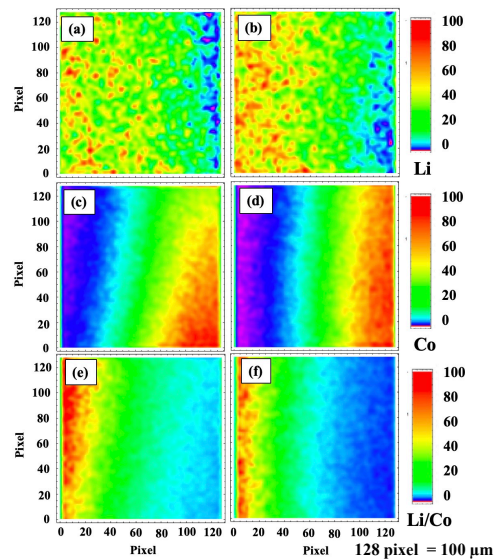


図 13  $\text{LiCoO}_2\text{:LGPS}$  複合体電極（各像右側領域）と電解質層界面近傍における検出元素強度から表したカラー元素マッピング、(a, b) Li、(c, d) Co、(e, f) Li/Co、(a, c, e) 充電前、(b, d, f) 充電後 [100 × 100  $\mu\text{m}$  範囲]