

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14394

研究課題名(和文)全固体アルカリ金属電池を実現するための固体界面デザイン

研究課題名(英文)Design of solid interface for all-solid-state alkali metal batteries

研究代表者

林 晃敏 (Hayashi, Akitoshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10364027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：金属Li、もしくは金属Na電極 - 固体電解質間の固体界面の構築に取り組んだ。Li / Li₃PS₄電解質界面近傍においてのみ、電解質の一部が還元分解されることがわかった。界面へAu薄膜を挿入し、100°Cで作動させることによって、Liの溶解・析出挙動が著しく改善することがわかった。一方、Na-Sb / Na₃PS₄界面を有する全固体セルが可逆に充放電することを明らかにし、PLD法を用いたNa₃PS₄電解質薄膜の成膜条件を確立した。

研究成果の概要(英文)：We developed solid-solid interfaces between metal Li (or Na) and a solid electrolyte. The Li₃PS₄ electrolyte was partially decomposed at the vicinity of the interface. The Li dissolution-precipitation behavior was improved by both inserting Au thin-film at the interface and increasing operating temperatures. All-solid-state cells with Na-Sb / Na₃PS₄ interfaces operated reversibly and the preparation procedure of Na₃PS₄ thin-films by the PLD method were determined.

研究分野：無機材料化学

キーワード：アルカリ金属負極 全固体電池 固体界面

1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池は近年、エコカー等の駆動電源や家庭用定置電源としての重要性が高まってきている。また最近では、リチウム資源枯渇化の懸念から、ユビキタス元素であるナトリウムを荷電単体として用いるナトリウム二次電池の研究開発が盛んになってきている。電池の大型化が進むにつれて、電池の安全性とエネルギー密度の向上が強く求められており、その解決策として、可燃性の有機電解液を無機固体電解質に置き換える「電池の全固体化」が期待されている。

全固体電池の高エネルギー密度化を図るために、負極にアルカリ金属電極を用いることが検討されている。特に金属リチウムは、 3861 mAh g^{-1} の極めて大きな理論容量を持ち、 -3.045 V 最も卑な電位を示すため、究極の負極活物質として広く知られている。しかしながら、有機電解液やポリマー電解質を用いた場合には、充放電に伴って樹枝状(デンドライト)リチウムが電極表面に析出し、それがセパレータを突き破って短絡、発火の事故に至る可能性があるため、実用には未だ供されていない。無機固体電解質の利用によって、この課題の解決が期待されているが、デンドライト抑制を目的とした電極-電解質固体界面の形成手法や評価方法については十分に検討されていない。研究開始当初の段階で、標準的な硫化物固体電解質である Li_3PS_4 ガラス粉末成形体と金属Liの界面へAu薄膜を挿入することによって、安定したLiの溶解析出の生じることを見出していたが、その特性向上の要因については明らかにされていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、金属リチウム、もしくは金属ナトリウム電極-固体電解質間の固体界面の構築に取り組んだ。固体界面における微細組織観察や構造解析を通して、金属負極を長期安定的に利用するための界面接合状態を明らかにし、界面における均一な金属析出・溶解反応と界面接合保持を実現する界面形成手法を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法を用いて、 Li_3PS_4 ガラス電解質粉末を得た。室温での一軸プレスにより粉末成形体を作製した。 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 界面へAu薄膜を挿入する場合には、粉末成形体の両面にスパッタ法を用いてAu薄膜をあらかじめ成膜した。作製した Li_3PS_4 成形体の両面にリチウム箔とステンレス箔を貼り付け、アルミラミネートに真空封入した後、静水圧プレスにより界面接合を行った。作製した全固体リチウム対称セルについて、 25°C 及び 100°C で交流インピーダンス測定と定電流サイクル試験を行った。また充放電後のセルに対して、X線回折(XRD)や走査型電子顕微鏡(SEM)、X線光電

子分光(XPS)を用いて、界面の構造や微細組織について調べた。XPSを行う際には、Li箔に代えて、蒸着法によりLi薄膜を Li_3PS_4 成形体上に成膜し、表面から深さ方向の分析によって、 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4$ の界面構造を調べた。

4. 研究成果

○金属リチウム負極を用いた界面形成

$\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 電解質界面付近の構造をSEMとXPSを用いて調べた。界面付近の断面SEM像から、界面において組成変化のコントラストや形態変化が見られないことがわかった。図1には、 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 界面付近(a)と Li_3PS_4 電解質側(b)の $\text{S}2\text{p}$ XPSスペクトルを示す。界面付近では、 Li_3PS_4 に由来する $\text{S}2\text{p}_{3/2}(161.5 \text{ eV})$ のピークに加えて、 Li_2S に由来する $\text{S}2\text{p}_{3/2}(160.1 \text{ eV})$ のピークが Li_3PS_4 電解質側より大きく観察された。一方、 $\text{P}2\text{p}$ XPSスペクトルにおいても、界面付近においては、 Li_3PS_4 に由来する $\text{P}2\text{p}_{3/2}(131.9 \text{ eV})$ のピークに加えて、 Li_3P 由来のピーク(125.8 eV)も観察された。このことから、 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 界面では、 Li_3PS_4 ガラス電解質の一部が Li_2S や Li_3P に還元分解されていることがわかった。また、 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 間にバッファ層として 60 nm 厚のAu薄膜を挿入した場合においてもXPS測定を行った。その結果、界面において同様の還元分解生成物の存在が確認されたことから、Au薄膜が電解質の還元分解を抑制しているわけではないことがわかった。

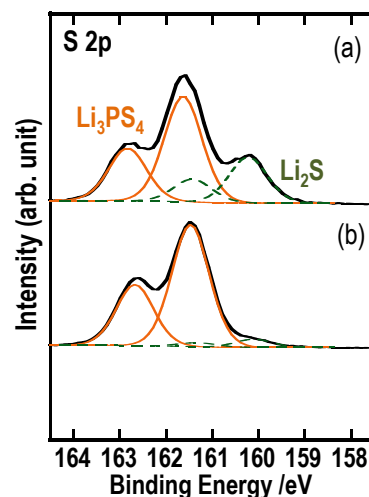


図1 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 界面付近(a)と Li_3PS_4 電解質側(b)の $\text{S}2\text{p}$ XPSスペクトル

全固体セル $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{Li}$ をAr雰囲気グローブボックス中で1年間保存した後の $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 断面のSEM像を図2に示す。界面付近にコントラストの変化は認められないことから、電解質の還元分解は界面のごく近傍のみで生じていることがわかった。また図3には全固体セルの保存前後のナイキストプロットを示す。1年の保存試験後においても、セル抵抗が大きく変化していないことがわかった。以上の結果から、還元分解生成物である Li_2S や Li_3P は電子絶縁体であるため、

保存中には分解反応が進行せず、界面が長期間にわたって安定に維持されることがわかった。

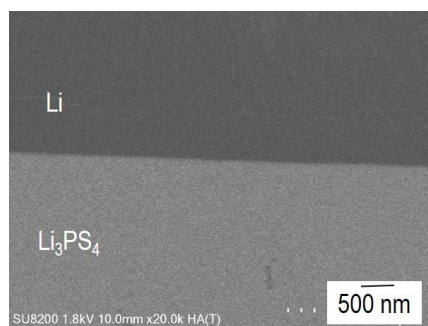


図 2 Ar 中で 1 年間保存した後の Li / Li₃PS₄ 断面の SEM 像

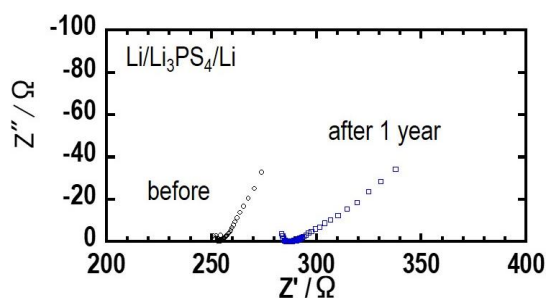


図 3 Ar 中で 1 年間保存した前後の全固体 Li/Li₃PS₄/Li セルのナイキストプロット

また全固体 Li 対称セル(Li / Li₃PS₄ / Li)を 25°C および 100°C において定電流サイクル試験を行った。図 4 には 100°C での結果を示す。25°C での作動時では、areal capacity が 0.38 mAh cm⁻² の段階で電位が乱れたのに対して、100°C では約 7 倍の 2.6 mAh cm⁻² まで安定に Li の溶解・析出が生じており、高温作動によってサイクル特性が著しく改善することがわかった。界面における Li の析出形態を SEM により観察したところ、25°C で作動させた際には突起状の Li 析出が観察されたのに対して、100°C 作動時には表面の凹凸が抑制されていることがわかった。さらに Li / Li₃PS₄ 断面へ Au 薄膜を挿入した対称セル(Li / Au / Li₃PS₄ / Au / Li)では、より大きな 7 mAh cm⁻²

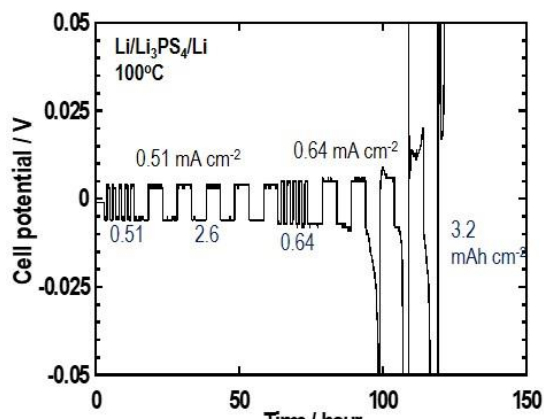


図 4 100°C における全固体 Li/Li₃PS₄/Li セルの定電流サイクル特性

の areal capacity においても、リチウムの溶解・析出を繰り返して行えることがわかった。以上の結果から、作動温度や界面バッファ層の挿入によって、リチウムの利用率を向上させることができた。

○金属ナトリウム負極を用いた界面形成

全固体ナトリウム電池への金属 Na 電極の適用に向けて、Na₃PS₄ 固体電解質との界面安定性について調べた。全固体対称セル(Na / Na₃PS₄ / Na)を作製したところ、Ar 中での保持時間の経過に伴ってセル抵抗が増加した(図 5)。抵抗増加後の電解質に対して X 線回折を行ったところ、Na₃PS₄ の一部が還元分解していることがわかった。Li 金属界面修飾の検討結果を基にして、Na 金属 / Na₃PS₄ 界面に対して Au 薄膜の挿入を行ったが、セル抵抗の増加が同様にみられ、Au 薄膜の挿入では還元分解が抑制できないことがわかった。

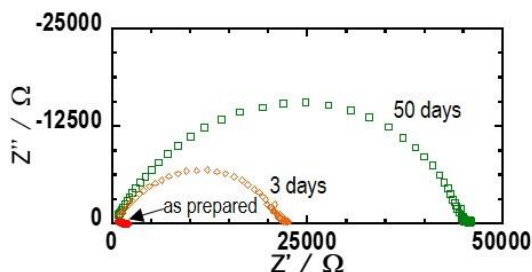


図 5 Ar 中における全固体(Na / Na₃PS₄ / Na) セルのナイキストプロット

そこで Na₃PS₄ との安定な界面形成にむけて、Na-Sb 合金負極(作動電位は約 0.6 V vs. Na)に着目した。Na と Sb を所定のモル比で含有する Na-Sb 合金を、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法により合成した。その際、分散剤および導電助剤の役割として、Ketjen black を Na に対し重量比で 1 : 9 となるように加えた。作製した Na_xSb 合金と Na₃PS₄ 電解質を体積比で 1 : 1 となるように乳鉢混合して Na_xSb 電極複合体を得た。

X 線回折測定の結果から、NaSb および Na₃Sb の仕込み比で作製した合金において、それぞれ NaSb、Na₃Sb の生成を確認した。Na₃Sb 複合体および NaSb 複合体を電極層に、Na₃PS₄ 固体電解質をセパレータ層に用いた全固体セルを作製し、25°C、0.064 mA cm⁻² の定電流密度で充放電を行った。その結果を図 6 に示す。全固体電池は可逆に作動し、NaSb 重量あたり約 370 mAh g⁻¹ の容量を示した。この結果は、対極である Na₃Sb 活物質から 2 mol の Na が作用極の NaSb 活物質へ移動して Na₃Sb を形成し、また逆反応も同様に進行することを示唆している。実際に Na 挿入後の作用極の X 線回折測定から、NaSb のパターンが消失して、Na₃Sb のパターンが観測されることを確認している。よって、Na-Sb 合金が全固体ナトリウム電池用の金属負極として有望であることがわかった。

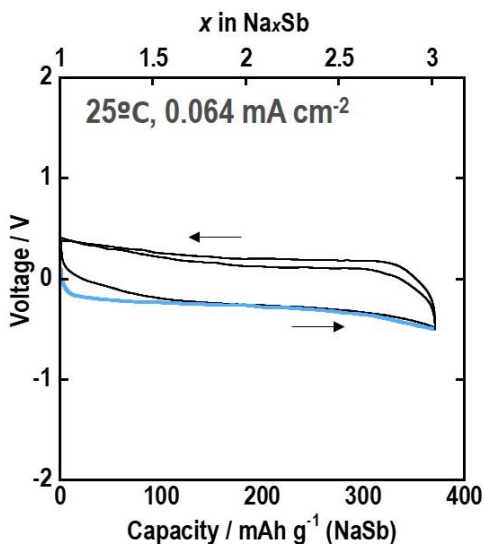


図 6 全固体 Na₃Sb/Na₃PS₄/NaSb セルの充放電曲線

金属 Na 電極との理想的な接合界面の形成を目的として、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いた Na₃PS₄ 電解質薄膜の成膜条件について調べた。Na₂S および P₂S₅ の結晶粉末を 75Na₂S・25P₂S₅ (mol%) の組成になるように混合し、コールドプレスすることでターゲットを作製した。レーザーには KrF エキシマレーザー ($\lambda = 248$ nm、周波数 10 Hz、強度 2 J cm⁻²) を用いた。基板-ターゲット間距離は 7 cm に設定し、アルゴン雰囲気下、室温で成膜を行った。

シリコン基板上に成膜した薄膜は緻密であり、厚みが数ミクロン、表面は平滑であった。基板から薄膜を剥ぎ取ることで得た粉末試料の熱分析において、160 °C 付近に吸熱変化が見られ、ガラス転移現象を示したことから、成膜直後の薄膜はガラス状態であると考えられる。ICP およびラマン分光法の結果から、得られた薄膜の組成は Na₃PS₄ と考えられる。Na₃PS₄ 薄膜の導電率の温度依存性を図 7

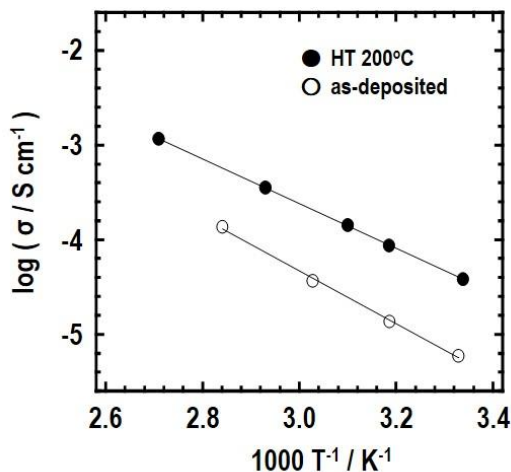


図 7 PLD 法により作製した Na₃PS₄ 薄膜の導電率の温度依存性

に示す。薄膜は 200°C で熱処理することによって導電率が增大し、 3.5×10^{-5} S cm⁻¹ の室温導電率と 45 kJ mol⁻¹ の伝導の活性化エネルギーを示した。200°C 熱処理後の薄膜の X 線回折ではハローパターンを示すが、より高温の 270°C 熱処理後の薄膜では、cubic Na₃PS₄ 由来のパターンが観測された。よって、200°C 熱処理後の薄膜中においても cubic Na₃PS₄ 微結晶が析出して、導電率が增大したものと推察される。270°C 熱処理後においては、薄膜にクラックが生じたため導電率が測定できていないが、結晶性を高めることによって導電率の増大することが考えられる。

今後は、Na-Sb 負極成形体上へ cubic Na₃PS₄ 薄膜を直接、成膜することによって、良好な電極/電解質界面が形成され、優れた可逆性を示す全固体ナトリウム電池の構築が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. A. Kato, H. Kowada, M. Deguchi, C. Hotehama, A. Hayashi, M. Tatsumisago, XPS and SEM Analysis between Li/Li₃PS₄ Interface with Au Thin Film for All-Solid-State Lithium Batteries, *Solid State Ionics*, 査読有, Vol. 322, 2018, pp. 1-4. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.04.011.
2. Y. Ito, M. Konishi, K. Noi, M. Deguchi, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Sodium Thiophosphate Electrolyte Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition for Bulk-Type All-Solid-State Sodium Rechargeable Batteries, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 126, 2018, pp. 475-481. DOI: 10.2109/jcersj2.18004.
3. A. Hayashi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, Development of Sulfide Solid Electrolytes and Interface Formation Processes for Bulk-Type All-Solid-State Li and Na Batteries, *Frontiers in Energy Research*, 査読有, Vol. 4, 2016, pp. 1-13. DOI: 10.3389/fenrg.2016.00025.

[学会発表] (計 9 件)

1. 林晃敏, 安藤鷹, 由淵想, 作田敦, 辰巳砂昌弘, 全固体ナトリウム電池用 Na-Sb 合金負極のメカノケミカル合成, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.
2. 須山元嗣, 加藤敦隆, 作田敦, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, Lithium Dissolution/Deposition Behavior at Li Metal/Li₃PS₄-LiI Electrolyte Interface for High-Temperature Operating All-Solid-State Batteries, 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2017.
3. 須山元嗣, 加藤敦隆, 作田敦, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, Li₃PS₄-LiI 系電解質を用いた全固体 Li 金属セルの 100°C における Li 溶解析出特性, 第 58 回電池討論会, 2017.
4. 加藤敦隆, 小和田弘枝, 出口三奈子, 保手

浜千絵, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, XPS Structure Analysis of the Li/Li₃PS₄ Interface in All-Solid-State Lithium Batteries, 21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21), 2017.

5. 須山元嗣, 加藤敦隆, 作田敦, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 金属 Li 負極/Li₃PS₄-LiI 系電解質界面における Li 溶解析出挙動, 第 19 回化学電池材料研究会ミーティング, 2017.

6. 加藤敦隆, 須山元嗣, 小和田弘枝, 出口三奈子, 保手浜千絵, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, Li 金属負極/Li₃PS₄ 電解質界面を有する全固体電池の高温作動特性, 電気化学会第 84 回大会, 2017.

7. 林晃敏, 須山元嗣, 加藤敦隆, 辰巳砂昌弘, Li 金属負極/Li₃PS₄ 固体電解質界面における Li 溶解析出挙動に対する温度の影響, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.

8. 加藤敦隆, 小和田弘枝, 出口三奈子, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, X 線光電子分光法による Li 金属負極/硫化物固体電解質界面の構造解析, 第 57 回電池討論会, 2016.

9. 加藤敦隆, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, Improvement of Utilization of Li Metal Electrode by Interface Modification with Gold Thin Films in All-Solid-State Batteries Using Li₂S-P₂S₅ Solid Electrolytes, IUMRS-ICEM, 2016.

[その他]

ホームページ等

<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 晃敏 (HAYASHI Akitoshi)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：10364027