

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14304

研究課題名（和文）液相法による硫黄 - カーボンレプリカ - 固体電解質複合体の構築と全固体電池特性の評価

研究課題名（英文）Liquid phase synthesis of sulfur-carbon replica-solid electrolyte composite and its electrochemical performance in all-solid-state lithium-sulfur battery system

研究代表者

鈴木 耕太 (Suzuki, Kota)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：40708492

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：液相法による全固体リチウム硫黄電池用の正極複合体実現のため、Li₁₀GeP₂S₁₂電解質の液相合成、複合化、硫黄正極の高エネルギー密度化を検討した。懸濁液を用いた複合体の作製手法を最適化することでサイクル安定性の高い電池動作が実現し、液相法による複合化の優位性を確認した。均一溶液からの再析出は、固体質量分率、攪拌時間など様々な因子に影響を受けるが、再析出及び結晶化後のイオン導電率は合成時から大きく低下しないことが確認出来た。また、溶解拡散法を用いた硫黄 - カーボンレプリカ複合体は、硫黄含有率80wt%を実現し、各種材料の粒径制御により、サイクル安定性の向上が可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体リチウム電池には硫化物系の固体電解質が広く用いられており、酸化物材料と比べて反応性が高く、安定性が低いことが課題となっている。理論計算に基づく情報はあがるが、実用上重要な速度論を含んだ知見は少ない。本研究では液相合成を介して、溶媒への溶解度、溶解中の分解などについて多くの実データを取得することが出来た。また、液相を介した無機固体材料の取り扱いや複合化は、今後の実用化において重要な技術の一つとなっているため、硫黄電池に限らず、様々な固体デバイスへ応用可能であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Liquid-phase synthesis and mixing of Li₁₀GeP₂S₁₂ electrolyte were conducted for the fabrication of all-solid-state lithium-sulfur battery cathodes. Also, an increase in the energy density of the cathode was examined. Optimization of the mixing process using the Li₁₀GeP₂S₁₂ suspensions realized the high cycle stability of the battery, indicating the superiority of the liquid phase method. Various factors such as solid mass fraction and agitation time affect the precipitation of Li₁₀GeP₂S₁₂ from the homogeneous solution, while the obtained materials after sintering showed comparable ionic conductivity to the as-prepared sample. The sulfur-carbon replica composites prepared by the dissolution-diffusion method have a sulfur content of 80 wt%, and the cycle stability can be improved by controlling the particle size of various materials.

研究分野：無機固体化学

キーワード：リチウム硫黄電池 全固体電池 固体電解質 液相合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全固体型のリチウム硫黄電池は、硫黄の高容量($16\text{Li} + \text{S}_8 = 8\text{Li}_2\text{S}$; 1,672 mAh/g)を活用し、さらに安全性を兼ね備えた次世代電池の1つとして期待されている(*Electrochem. Commun.* **5**, 701, 2003)。硫黄正極はイオン・電子絶縁性であるため、硫黄-カーボン-固体電解質からなる正極複合体を合成し、イオン・電子伝導ネットワークを形成する必要がある。正極複合体の基本的な設計指針は、微細化、高分散、高密度であり、機械混合により微細化、分散させることで材料間の接触面積を増大させる手法が主に採用されている(*Solid State Ionics* **256**, 97, 2014)。しかし、80%にも達する硫黄の体積変化問題を解決するための具体的な指針は欠如しており、電池全体に圧力を印加した状態で電池評価が行われている状況であった。

研究代表者は、三次元骨格を有するメソポーラスカーボンの細孔内へと硫黄を導入することで、カーボン壁が体積変化を緩和できると考え、10-100 nm の細孔を有するカーボンレプリカ(CR)を用いた正極複合体の合成に取り組んできた。細孔径に依存して電池特性は変化し、12 nm の細孔を有するCR12を用いた場合に最も高い放電容量を示した(*J. Power Sources* **330**, 120, 2016)。さらに、硫黄の複合化条件を検討し、より多くの硫黄が細孔内に導入された場合にサイクル特性が向上することが分かった(*J. Electrochem. Soc.* **164**, A6178, 2017)。しかし、10 サイクル後には理論容量の三分の一程度まで容量は低下し、電池性能は十分ではない。研究代表者は、細孔内に空隙が残されていることで、硫黄の体積変化が抑制されずにCRとの接合が失われることが原因と考え、空隙を固体電解質で埋めることで、体積変化が抑制され課題解決が出来るという着想に至った。すなわち、CR壁によって形成される内部空間を硫黄、固体電解質で完全に充填させることができれば、出力、可逆性に優れた正極複合体が実現出来る。この構想を液相法による固体電解質の充填により実証することを本研究課題の目的とした。また、複合体の合成手法は、電池作りの基本的な技術に対応するため、今後の電池テクノロジー発展に寄与することも期待できると考えた。

2. 研究の目的

「液相法による硫黄-カーボンレプリカ-固体電解質複合体の構築と全固体電池特性の評価」

全固体リチウム硫黄電池実現のため、(I) 液相からの $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 系固体電解質合成を実現し、(II) 液相法の析出、分散手法の高度化により、三次元規則配列したメソ孔を有するカーボンレプリカ内へ、硫黄、固体電解質を導入した正極複合体を合成する。細孔内の固体電解質の充填率を高め、三次元のイオン・電子伝導ネットワークを実現し、さらに、体積変化の問題を解決する。これにより、反応可逆性、出力特性に優れた硫黄正極複合体の構築を実現する。具体的には次の3項目の達成を目標とした。

- (i) 液相法による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 系固体電解質材料の合成手法確立
- (ii) 液相を経由した固体電解質の細孔内導入手法の確立
- (iii) 細孔径、硫黄担持量、電解質導入量の最適化による電池性能の向上

3. 研究の方法

- (i) 液相法による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 系固体電解質材料の合成手法確立

超イオン導電体である $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 系物質群を溶媒に溶解もしくは分散させた後に、真空乾燥もしくは低温熱処理によって再析出可能な、物質と溶媒の組み合わせを探索し、細孔内充填を実現するための基盤技術を検討した。液相法にはTHF、エタノール、NMF、DMF等の各種溶媒を用いた。再析出後の固体電解質は、X線回折、交流インピーダンス、示差熱分析測定により、構造、イオン導電率、残留溶媒について評価した。

- (ii) 液相を経由した固体電解質の細孔内導入手法の確立

固体電解質を溶解もしくは分散させた溶媒を硫黄-CR複合体に含浸させ、細孔内への導入を検討した。構造の評価は、X線回折法、SEM、BETなどにより、細孔構造、モホロジー、表面積の観点から分析した。

- (iii) 細孔径、硫黄担持量、電解質導入量の最適化による電池性能の向上

細孔径の異なるCRを合成し、細孔径や硫黄単持手法が電池性能に与える影響を調べた。充放電特性はAr雰囲気下で、正極複合体、電解質、Li-In負極を用いた二極式セルを作成し、室温で定電流充放電試験により評価した。構造解析結果と電池性能の相関を解析し、高出力かつサイクル性に優れた複合体構造の実現を目指した。

4. 研究成果

- ・液相法の効果確認

均一溶液を用いた実験の前段階として、分散溶液を用いた正極複合体の構築と評価を行った。細孔径14 nmのCRとSを、S:CR = 30:70 wt.%の重量比で気相混合法により複合化し、S-CR複合体を得た。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を加えS-CR:LGPS = 30:70 wt.%の重量比で混合し、正極複合体(S-CR-LGPS)を作成した。混合法には遊星型ボールミルによる(a)機械混合、THF溶媒による(b)液相混合、さらに(a)、(b)を組み合わせた、(c)液相・機械混合を用いた。

Li₁₀GeP₂S₁₂のみを THF 中で混合すると、LGPS は THF に溶解せずに懸濁液となり、乾燥後のイオン導電率は 5 分の 1 程度 ($1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) に低下した。機械混合が関与する (a, c) の手法では、数 μm 程度の均一な粒子が分散することが分かった。(b) 液相混合では、10 μm 程度の S-CR 粒子表面に数 μm 程度の Li₁₀GeP₂S₁₂ が凝集した。機械混合中に粒子が粉碎され、複合体全体の粒径が減少することが確認できた。正極複合体の作成前後の比表面積は、(c) 液相・機械混合において最小の表面積 ($173 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{CR}}^{-1}$) および、細孔体積 ($0.54 \text{ m}^3 \text{ g}_{\text{CR}}^{-1}$) を示した。液相混合による細孔内への SE の導入、機械混合による合材の微細化を伴う S-CR 表面への SE 被覆の効果により、緻密化した正極複合体が形成することを確認した。正極複合体の充放電特性は液相・機械混合 (c) が最も優れ、50 サイクル後に 1170 mAh g^{-1} の比較的大きな容量を維持した。機械混合による微細化、液相混合による細孔内への LGPS 導入により電池特性が向上したと考えられる。一方、サイクル中の容量低下は顕著であり、反応可逆性が課題であることが分かった。外部から圧力を加えた状態で充放電試験を行った場合、放電容量は 50 サイクルに渡り 1500 mAh g^{-1} 以上を維持し、初回数サイクル後からはほぼ 100% のクーロン効率を示した (図 1)。これより、液相法により細孔内および複合体中に、より高密度に固体電解質を分散させることで、電池高性能化が可能であることが確認できた。

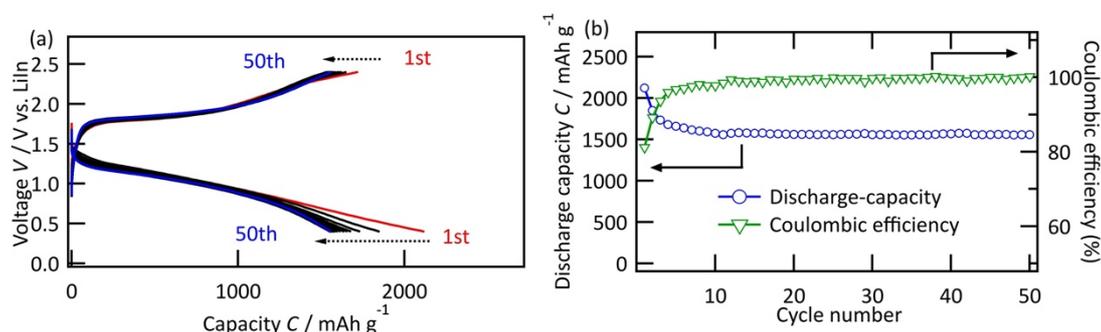


図 1 加圧状況下における、全固体硫黄電池の充放電曲線 (a)、放電容量およびクーロン効率のサイクル依存性 (b)

・液相法による Li₁₀GeP₂S₁₂ 合成

超イオン導電体 Li₁₀GeP₂S₁₂ の溶解に適した溶媒をスクリーニングした。アルゴンガスで充填したグローブボックス内で、各種溶媒に対する Li₁₀GeP₂S₁₂ (10wt.%) の溶解試験を行った。THF, DME などでは懸濁液が得られたが、低級アルコールには一部溶解した。その後の最適化の結果、電解質の質量分率が特に重要であり、最適化することで LGPS が完全溶解した均一溶液が得られることが分かった。液相プロセス後の試料に対して溶媒を除去する乾燥を実施し、その後必要に応じて高温での焼成を行った。懸濁液および均一溶液を介して得られる Li₁₀GeP₂S₁₂ 単一相は、液相プロセスによる顕著なイオン導電率の減少を示さないことが明らかになった。一方で、均一溶液の扱いは難しく、わずかな水分の混入や混合時間、温度の変化によって LGPS 相が再析出しないことが分かった。また、均一溶液から再析出させた Li₁₀GeP₂S₁₂ の結晶化には 400°C 以上の温度が必要であり、S-CR 複合体へと混合し焼成を行う際に硫黄が揮発することが明らかになった。様々な処理条件を試みたが、目標とした 400°C 以下への結晶化温度の低下は実現しなかった。そのため、硫黄 (S) 活物質、カーボンレプリカ (CR)、Li₁₀GeP₂S₁₂ 電解質を液相で一括混合することは困難であると判断した。S 活物質の充填量を向上させた複合体の作製と最適化を行い、液相プロセスに目処が立った際に円滑に最適条件を適用するための検討に注力した。

・S-CR 複合体を用いた正極複合体の高エネルギー密度化

CR の細孔容積が 2-3 cm³/g 程度あることに着目し、細孔内を S 活物質で充填することで、80wt.% の S を含有した S/CR 複合体の作製を試みた。手法には溶解拡散法を用いた。これにより細孔径が 10 および 100 nm の CR どちらを用いた場合においても、80wt.% の S を含有した S/CR 複合体が得られることが分かった。これらの S-CR 複合体 (40wt.%) と Li₁₀GeP₂S₁₂ 電解質 (60wt.%) を機械混合することで、正極複合体を得た。細孔径が小さい 10 nm においてより高い初期容量を得たため (800 mAh/g)、10 nm の CR に系を絞りさらに検討を進めた。10 nm の CR を用いた S-CR の性能を向上させるため、複合体作製プロセスの最適化を試みた。溶解拡散法により S が CR 細孔内に侵入する際に、細孔内に気体が残留すると S の含浸が不十分となる可能性がある。そのため、溶解拡散のプロセスを真空下で行うことを検討した。これにより、細孔評価においてはほぼ全ての細孔が硫黄で満たされていることが確認され、電池容量も 10% 程度増大した。また、充電と放電の効率の悪さに相当する、不可逆容量も低減することが分かった。

・S-CR 複合体を用いた正極複合体の最適化

CR および $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 電解質の粒度分布を評価し、10-100 μm の広い分布を有することを見いだした。これらの粒子を実験に用いる前に乾式分級し、平均粒径がどちらも 10 μm 程度に揃うような前処理を行った。これにより、充放電容量は 1200 mAh/g 以上へと増大することが分かった(図 2)。また 10 サイクル目まで、高い充放電容量を維持することが確認された。粒径制御を行うことで、正極複合体中における S-CR および $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 電解質の分散状態が向上し、イオン、電子伝導経路が十分に構築されたことで、活物質の利用効率および反応可逆性が向上したと考えられる。これらの最適化プロセスおよび電池性能との相関は、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 系電解質の液相合成が実現した後のプロセス最適化や電池作製においても有用な情報であり、今後のさらなる電池性能の向上の指針となる。

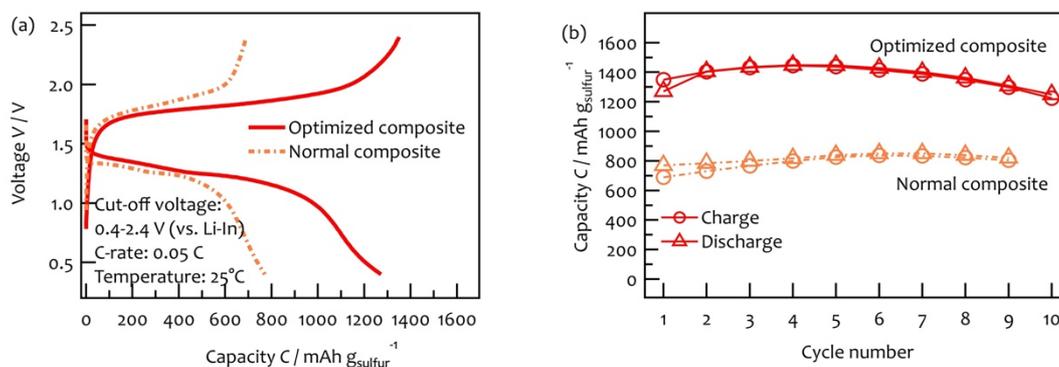


図 2 最適化前後の S-CR 正極複合体を用いた全固体電池の充放電試験結果 (a) 初回充放電曲線、(b) 充放電容量のサイクル依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suzuki Kota, Mashimo Naohiro, Ikeda Yuki, Yokoi Toshiyuki, Hirayama Masaaki, Kanno Ryoji	4. 巻 1
2. 論文標題 High Cycle Capability of All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries Using Composite Electrodes by Liquid-Phase and Mechanical Mixing	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2373 ~ 2377
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.8b00227	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kota Suzuki, Ayumu Yageta, Satoshi Hori, Masaaki Hirayama, and Ryoji Kanno
2. 発表標題 Liquid phase synthesis of sulfur composite electrode and its properties in an all-solid-battery system
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kota Suzuki, Naohiro Mashimo, Yuki Ikeda, Ayumu Yageta, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno,
2. 発表標題 Liquid-Phase Mixing of Sulfur-Carbon Replica-Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ Composite Electrode for All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries
3. 学会等名 the 19th International Meeting on Lithium Batteries(IMLB2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷下田歩武, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次
2. 発表標題 硫黄正極複合体の液相合成、構造と全固体電池特性
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷下田 歩武・鈴木 耕太・平山 雅章・菅野 了次
2. 発表標題 硫黄正極複合体の液相合成、構造と全固体電池特性
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京工業大学 物質理工学院 菅野・平山研究室ホームページ http://www.kanno.echem.titech.ac.jp/</p>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考