

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14720

研究課題名（和文）InterfaceとInterphase:全固体複合材中イオンダイナミクスの探索

研究課題名（英文）Interface and interphase: exploration of ion dynamics in solid-state composite electrodes

研究代表者

大野 真之（Ohno, Saneyuki）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：30892533

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：電池の電極は複数の材料を複合して作製する。この際、異なる部材が接する部分が界面である。電池の動作中は変化する電圧が印加され、とくにこの界面近傍で様々な現象が起き、その現象の掌握が高性能・高寿命な電池の実現には欠かせない。全固体電池の実用化を目指し、本研究ではこの界面（interface）と界面生成物（interphases）に特に注目して研究を展開した。界面近傍でイオンの輸送を担保する電解質が分解・変質することが知られていたが、本研究でその程度を定量的に観測する手法を確立した。また発展として、固体電解質に存在する内在的なイオン伝導度のばらつきを抑える手法を、熱力学の観点から考案し実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体電池向け硫黄正極内のキャリア輸送測定の基盤を構築した。とくに複合体内部でのイオン輸送の計測をインピーダンス測定とその解析を用いて計測する手法が確立できたことは、電位依存の輸送変化の計測を初めて可能にした。これにより複合体の定量的な輸送解析ができるようになった。また、固体電解質が持つイオン伝導度のばらつきを低減する熱力学的な手法も提案した。固体電解質に微量の共存相をあえて混入させることで系の熱力学的な状態を規定し、固体電解質中の欠陥量を安定させることでこれを可能にした。これらの成果は全固体電池研究一般に有用な成果である。

研究成果の概要（英文）：The electrodes for batteries are multi-component composites in which the components come together and form interfaces. During battery operation varying voltage is applied, and various phenomena occur in the vicinity of the interface, and understanding these phenomena is essential for high-performance and long-lifetime solid-state batteries. This research focused primarily on interface and interphases. It is known that the solid electrolytes decompose and form interphases, and the effective ion transport of composites changes when a voltage outside of the electrochemical stability window of electrolytes is applied. This study established a method to quantitatively measure the effective ionic conductivity of the composite with various applied voltages. As a spin-off of the project, a method to suppress the intrinsic variation of ionic conductivity in solid electrolytes was theoretically established and experimentally demonstrated by utilizing fundamental thermodynamics.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：全固体電池 イオン輸送 電気化学 リチウム硫黄電池 複合電極

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

全固体電池は現在世界中で使われているリチウムイオン電池のより安全で高性能な代替として期待されている。しかし、現行の電池を固体化するだけでは、蓄エネルギー性能は向上しない。これは全固体電池においてイオン輸送を担う固体電解質が、現行の有機電解液よりも大きな密度をもつことに由来する。したがって、セルレベルでの飛躍的な蓄エネルギー性能の向上を電池の固体化で達成するためには、新しい電池化学の導入が必要となる。従来の遷移金属酸化物の正極活物質から離れ、転換反応に依拠する大きな容量を持つ硫黄を活物質として利用する方式が、一つの方法として模索されている。

硫黄が持つ高い理論容量 ( $1672 \text{ mAh g}^{-1}$ ) の利用を目指した、従来の電解液を用いたリチウム硫黄電池の研究開発は 1960 年代より行われてきた。しかし、これは反応中間体の溶解・流出に由来する性能劣化との戦いであった。電池動作中に生じる硫黄の反応中間体である多硫化物は、電解液に溶出してしまう。電解液に溶けだした多硫化物が電解液中を移動して負極まで移動する (シャトル効果)。そして負極で析出し、電池容量の減少や充放電での大きなエネルギー損失を引き起こす。この反応中間体の溶出に起因する劣化が大きかったことが最大の課題であった。その一方で、全固体リチウム硫黄電池では反応中間体の流失は物理的に起こり得ず、長きにわたるシャトル効果などの溶出に起因する課題を根本から解決できる。さらに、安定な固体電解質の導入によるリチウム金属負極の利用可能性も示唆されており、その場合の理論エネルギー密度は活物質ベースで  $2500 \text{ Wh kg}^{-1}$  にも達する。この高い重量当たりのエネルギー密度は、自動車への応用はもとより、機体の軽さが不可欠である航空・宇宙分野に革新をもたらす可能性がある。我が国で豊富な硫黄の利用は、貴金属を含む現行の正極材料における資源の偏在性をも解決し、国際的な競争力増強の手立てとなり得る。

全固体リチウム硫黄電池の実現がもたらすメリットは大きいですが、実用化へは未だ課題が山積している。一般に充放電に伴う活物質の体積変化と硫黄の絶縁性に起因する性能の不足や劣化が主な問題とされる。我々は近年、正極構成材料の微細・複合化と放電深度の調節により体積変化に伴う劣化の改善可能性を示した (S. Ohno et al., Chem. Mater. 2019, 31, 2930)<sup>1</sup>。しかし、後者の問題は根深い。

硫黄は電子もイオンも通さないが、電池の動作にはいずれの供給も必須であり、固体電解質 (SE:本研究では  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  等の硫化物) と伝導助剤 (主に炭素 : C) と混ぜ、複合材料とする必要がある。従って理想の複合材料は、高い硫黄 (S) 含有量により高エネルギー密度を維持しつつ、かつ硫黄に十分なイオンと電子を供給できる複合材料であるが、十分なイオン伝導度の確保が高エネルギー密度化へ大きな障壁となっている。我々の研究チームでは、SE-C-S 複合材料内のイオン伝導が、SE の体積比率減少に伴い急峻に変化することを報告した (S. Ohno et al., Batteries Supercaps 2020, 4, 183-194)<sup>2</sup>。この変化は、電解液を用いた場合の体積比依存性を遥かに上回る。界面 (interface) が何らかの影響を及ぼしていることは推察できるが、原因は依然明らかではない。さらに、構成材料の微細・複合化による SE と C の界面密度の劇的な増加により、界面の分解生成物 (interphase) が伝導へ及ぼす影響も増大する (S. Ohno et al., Chem. Mater. 2019, 31, 8328)<sup>3</sup>。つまり充放電中に複合体内の SE は分解され、界面近傍に interphase を生じ、このイオン伝導が低い場合、輸送はさらに阻害される。高出力化が利点とされる全固体電池だが、リチウム硫黄電池向け複合材料中では、その本領を發揮できていない。

### 2. 研究の目的

本研究では「全固体複合材料中の interface と interphase の制御の可能性」の探求を研究目的とした。界面近傍の解析は通常困難を極めるが、この極端に界面密度の高い系はむしろ、一般

的に観測が難しい伝導助剤添加やサイクルに伴う界面付近の変化を極端に拡大し、バルクレベルで観測することを可能にする。伝導助剤と固体電解質の界面における現象と界面近傍の分解生成物を理解し、その双方改善を持って複合体内電荷輸送向上への戦略的な複合材料の設計指針の確立へと発展させていく。

### 3. 研究の方法

固体電解質と炭素を複合化したモデル正極の研究からスタートさせた。固体電解質にはいろいろな選択肢が存在するが、微細かつ緻密な複合化を、熱処理を経ずに実現するために、伝導度が特に高く、室温での成形性が良い硫化物の固体電解質を用いた。熱処理を経ずに実現する必要があったのは、活物質である硫黄が低温で溶け、昇華してしまうことに由来する。硫化物固体電解質の中でも、特にリチウムアルジロダイト  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  をベンチマーク用の固体電解質として採用した。これは高いイオン伝導度を再現性良く発現できることと、合成が容易であることが主な理由であり、我々のチームで合成実績が多く、クオリティコントロールがしやすかったことに由来する。これにより固体電解質由来の揺らぎを極力排した研究を可能にした。アルジロダイトは前駆体である  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiCl}$  の固相反応により合成した。前駆体は乳鉢混合を行い、混合物はペレット化してから焼成を行った。

まずは複合体中の実効的なイオン輸送能がどのように変化するかを確かめるために、複合正極の厚みや内容物の割合を変化させ、出来上がった複合体のイオン輸送を調べた。一般的な方法は直流電流を用いて行う測定である。しかしこの直流での計測のためには、複合体の両側に電子伝導がなくイオンのみを通す、電子ブロッキングのレイヤーを導入する必要があり、リチウムに対するポテンシャルを規定して電圧を印加しながらの計測が困難となる。そこでインピーダンスを用いた複合体中のイオン輸送計測の手法が必要となる、多孔質電極理論と伝送線解析を導入し、同じセルで電圧依存の複合体中の輸送変化を計測が可能であることを明らかにした。複合体は遊星ボールミルを用いて作成した。

これらの研究を推し進める過程で、固体電解質自体が抱える問題というものにも直面した。アルジロダイトは再現性良く合成できたが、そうではない固体電解質も存在した。この、内在的なイオン伝導度のばらつきを理解するために、ナトリウムイオン伝導体である  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  を用いた熱力学的な状態の変化がイオン伝導に及ぼす影響も調査した。こちらの検証には phase boundary mapping と呼ばれる手法を取り入れて研究を行った。

### 4. 研究成果

固体電解質-炭素複合体を、遊星ボールミルを用いて作成し、その輸送を直流と交流の双方の測定から求めて比較した。その結果、伝送線解析から求められる複合体の有効イオン伝導度は直流測定で得られる値とよく一致した。さらに複合体の厚みを変えてセルを作製し同様の比較をした場合には、厚みに応じて高周波測定から求められる抵抗も線形に変化をした。これらの結果から、界面濃度の高い複合体中のイオン輸送が交流測定の解析から得られることが分かった。次に、複合体中の固体電解質と炭素の比率を変化させながら有効イオン伝導度の計測を行った。固体電解質の割合が減少すれば、複合体中の有効イオン伝導度も低下する。これは直感的に正しいトレンドであるが、問題はその程度であった。混合物の物性は一般に有効媒質理論によってモデルされ、例えば電子伝導度や熱伝導度の場合、測定値が有効媒質近似とよく一致する。しかし今回の有効イオン伝導度は有効媒質近似から予想される値を大きく下回る値に低減されていることが分かった。この原因がどこにあるのかは現在までに明らかにできていないが、これまで信じられてきた固体の機械特性による微小な空隙の存在や空間電荷層の存在よりも、第三層 interphase の存在がクリティカルであると示唆するデータをこれまでに得ている。

さらに、固体電解質と炭素界面で生成する分解生成物の輸送特性と酸化還元活性を調査した。

分解生成物を含む複合体の輸送特性の検証のために、固体電解質-炭素モデル複合体に電圧を印加し、電圧印加後の有効イオン伝導度を計測した。この測定は直流測定で行うことはできず、上述の高周波応答測定とその解析によって可能となる。この計測結果から、複合体内の有効イオン伝導度は実験的に観測される固体電解質の電位窓よりも広い範囲まで維持されるが、その後急激に悪くなることが判明した。特に酸化分解でこれが顕著であった。還元側では実験による電位窓よりもかなり広い範囲で伝導が維持されており、これは分解生成物のイオン輸送がある程度高いことを示唆している。さらに、この活物質を含まない固体電解質と炭素のモデル複合体を特定の電位範囲でサイクルさせると、複合体は可逆容量を保持することが分かった。特に大きな容量を発現する 2.3 V vs In/InLi 近辺での酸化還元電位は硫黄のものと一致することから、硫黄の酸化還元が起きていることが分かり、XPS 等の分光測定も硫黄の酸化還元活性を示唆している。可逆容量は硫黄単体に比べると小さいものの、良いサイクル特性を示し、電子とイオンが届く範囲に活物質がその場生成する機構を鑑みるに、あらたな界面デザイン手法としての利用が期待される。上述の結果は S. Ohno, W. G. Zeier, *Acc. Mater. Res.* 2021, 2, 10, 869-880<sup>4</sup>にまとめられた。

もう一つの成果として、固体電解質のイオン伝導に影響を与える、内在的な熱力学パラメータを明らかにし、再現性良く高いイオン伝導度を発揮できる土台を築いたことが挙げられる。固体電解質のイオン伝導度の再現性があまり高くないことは文献を探索するうちに明らかになった。そこで我々は、外在的な要因を探るために、合成したアルジロダイトを世界各国に送り、各国の研究室でそれぞれのスタンダードにのっとって測定してもらい、その測定データと測定環境のパラメータを収集して比較することで、測定イオン伝導度のばらつきに対する知見を得ようとしたのが S. Ohno et al., *ACS Energy Lett.* 2020, 5, 3, 910-915<sup>5</sup>の仕事になる。この際、同じ試料にもかかわらず時には一桁も違う伝導度が測定されたケースもあり、その分散の標準偏差は 50%にも達した。試料を測定する際のケースや測定パラメータ、印加圧力や測定装置、寸法密度など様々な収集したパラメータを検証したが、この研究の枠内で集めたデータからは一つのパラメータがイオン伝導度の優劣を決めるといった結論に達することはできなかった。その後、後続のよりコントロールされた研究報告により印加圧力や相対密度の重要性が挙げられたが、サンプルヒストリーを含む膨大なパラメータが潜んでいるため画一的な原因で外在的なばらつきが生じているとは言い切れないという点は強調されるべきである。

その一方で、同一の試料を同じ条件で作製した場合にも伝導度にばらつきが出るケースも散見された。これを我々は内在的なばらつきと呼ぶ。前述の外在的な測定パラメータを統一してもなお見ることのできるばらつきである。我々のチームはこのばらつきの原因が熱力学的な要因によるものであると仮説を立て、 $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ の固体電解質を利用して検証した。この Na イオン伝導固体電解質は高いイオン伝導度を持ち、かつナトリウム空孔の量に依存した伝導度変化が観測できることから、Na 空孔を介した伝導機構を有することが知られている。この物質の熱力学状態を、平衡状態を形成する共存相を変化させる形で調節し、その影響を調べた。熱力学状態が異なる場合、その系を構成する元素の化学ポテンシャルに差異が生まれ、その違いが欠陥の生成エネルギーに変化を生む。実際に合成された物質においても、3 倍ちかい伝導度の変化を観測した。また、ギブスの相律によれば、この変化は自由度がゼロの際には起きない。そこで同じ共存相を持つ試料を仕込み組成を変化させて合成することでその影響を調査し、やはり自由度がゼロの領域で得られる目的相の伝導度の変化は、それを気にせずに調整した場合よりも三倍ほどばらつきを抑えられることを明らかにした。この結果は、微量の共存相を意図的に析出させる形でイオン伝導度を犠牲にせずに熱力学状態を把握することを示しており、今後より高いイオン伝導度を再現性良く得るための手立てとしての貢献が期待される。この結果は、M. Shimoda, S. Ohno\* et al., *Chem. Mater.* 2022, 34, 12, 5634-5643<sup>6</sup>で報告した。

#### 引用文献

- (1) Ohno, S.; Koerver, R.; Dewald, G.; Rosenbach, C.; Titscher, P.; Steckermeier,

- D.; Kwade, A.; Janek, J. J.; Zeier, W. G. Observation of Chemomechanical Failure and the Influence of Cutoff Potentials in All-Solid-State Li-S Batteries. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (8), 2930-2940.
- (2) Dewald, G. F.; Ohno, S.; Hering, J. G. C.; Janek, J.; Zeier, W. G. Analysis of Charge Carrier Transport Toward Optimized Cathode Composites for All-Solid-State Li-S Batteries. *Batter. Supercaps* **2021**, *4* (1), 183-194.
- (3) Dewald, G. F.; Ohno, S.; Kraft, M. A.; Koerver, R.; Till, P.; Vargas-Barbosa, N. M.; Janek, J.; Zeier, W. G. Experimental Assessment of the Practical Oxidative Stability of Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (20), 8328-8337.
- (4) Ohno, S.; Zeier, W. G. Toward Practical Solid-State Lithium-Sulfur Batteries: Challenges and Perspectives. *Accounts Mater. Res.* **2021**, *2* (10), 869-880.
- (5) Ohno, S.; Bernges, T.; Buchheim, J.; Duchardt, M.; Hatz, A. K.; Kraft, M. A.; Kwak, H.; Santhosha, A. L.; Liu, Z.; Minafra, N.; et al. How Certain Are the Reported Ionic Conductivities of Thiophosphate-Based Solid Electrolytes? An Interlaboratory Study. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (3), 910-915.
- (6) Shimoda, M.; Maegawa, M.; Yoshida, S.; Akamatsu, H.; Hayashi, K.; Gorai, P.; Ohno, S. Controlling Defects to Achieve Reproducibly High Ionic Conductivity in Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (12), 5634-5643.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohno Saneyuki, Zeier Wolfgang G.	4. 巻 2
2. 論文標題 Toward Practical Solid-State Lithium-Sulfur Batteries: Challenges and Perspectives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Accounts of Materials Research	6. 最初と最後の頁 869 ~ 880
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/accountsmr.1c00116	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 該当する

1. 著者名 Shimoda Masaki, Maegawa Mayu, Yoshida Suguru, Akamatsu Hirofumi, Hayashi Katsuro, Gorai Prashun, Ohno Saneyuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Controlling Defects to Achieve Reproducibly High Ionic Conductivity in Na3SbS4 Solid Electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.26434/chemrxiv-2022-91036	査読の有無 無
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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Saneyuki Ohno
2. 発表標題 Linking Solid Electrolyte Degradation to Charge Carrier Transport in the Thiophosphate-Based Composite Cathode toward Solid-State Lithium-Sulfur Batteries
3. 学会等名 Solid-state Batteries 4.0 - from Fundamentals to Application, an online International Bunsen Discussion Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野真之
2. 発表標題 固体硫黄正極複合体中のイオン輸送
3. 学会等名 第34回セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下田昌季、大野真之、赤松寛文、林克郎
2. 発表標題 Naイオン伝導固体電解質の熱力学的欠陥制御とそのイオン輸送への影響
3. 学会等名 第34回セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Saneyuki Ohno
2. 発表標題 Linking solid electrolyte degradation to charge carrier transport in the thiophosphate composite cathode towards solid-state Li-S batteries
3. 学会等名 EUROMAT2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Saneyuki Ohno
2. 発表標題 Challenges toward solid-state Li-S batteries: transport limitation within a composite cathode
3. 学会等名 International Workshop on Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野真之、下田昌季、前川舞有、吉田傑、赤松寛文、林克郎
2. 発表標題 伝導再現性向上を目指した固体電解質の熱力学的欠陥制御
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野真之
2. 発表標題 次世代固体電池へ向けたイオン伝導体の設計と応用、そして展望
3. 学会等名 第102回日本化学会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大野真之
2. 発表標題 全固体硫黄正極内のイオン輸送と反応分布の中性子によるオペランド計測
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳原祥馬，林克郎，大野真之
2. 発表標題 ハロゲン系固体電解質の安定性と全固体リチウム硫黄電池への利用
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前川舞有，吉田傑，赤松寛文，林克郎，大野真之
2. 発表標題 等価元素置換したNa <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub> 固体電解質の結晶構造とイオン輸送の相関
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------