

# 全固体リチウムイオン2次電池

## —硫化物系固体電解質のナノスケール構造解析—

All-solid-state Lithium-ion Secondary Battery  
— Nanostructure Analysis of Sulfide-based Solid Electrolytes —



大阪府立大学 大学院工学研究科  
物質・化学系専攻  
マテリアル工学分野  
材料構造物性研究グループ  
教授

森 茂生 博士(工学)



大阪府立大学 大学院工学研究科  
物質・化学系専攻  
マテリアル工学分野  
材料構造物性研究グループ  
特認助教

塚崎 裕文 博士(工学)

### 概要

従来のリチウムイオン電池は優れた充放電サイクル特性と高いエネルギー密度を示すものの、電解液に可燃性の有機溶媒を用いているため、安全性に大きな課題がある。そこで、電解液の代わりに、不燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池の開発が盛んに行われている。無機固体電解質として硫化物系  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質は、熱処理により結晶化が生じ、析出する結晶相の種類によってイオン伝導度が大きく変化する特長がある。一般にガラスを結晶化させたものをガラスセラミックスと呼んでいるが、その構造については不明な点が多く、結晶を含んだ非結晶状態の実態は未だに解明されていない。ここでは、高分解能電子顕微鏡法、電子回折法、および暗視野法を用いて、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質のナノスケールでの微細構造について調べ、イオン伝導度との関係について検討を行った結果について報告する。また、全固体電池用  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) 正極複合体に対して加熱その場 TEM 観察を行い、加熱によって生じた構造変化から NMC 正極複合体が示す発熱反応の起源について検討した。

## 1. はじめに

「エネルギー資源」と「環境」問題の解決に向けた研究開発が全世界で進められている。中でも重要な再生可能電力や環境にやさしい電動自動車の大規模導入には、電気エネルギーを貯蔵する高容量で長寿命・安全性の高い蓄電池の開発が不可欠とされている。リチウムイオン二次電池は優れた充放電サイクル特性と高いエネルギー密度を示すことから、現在携帯電話やノートパソコンなどのポータブル機器用電源として利用されている。また、大型化や高エネルギー密度化によって、電気自動車や家庭用大型蓄電池としての応用も期待されている。しかしながら、現在のリチウムイオン二次電池では、可燃性有機電解液を用いているため発火性などの安全性に欠けるという問題がある。このような安全性の問題を解決するため、近年電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体電池の開発が盛んに行われている。最近、電解液に匹敵するイオン伝導率を示す硫化物系固体電解質が見いだされ、広い電位域において電気化学的に安定であることから、全固体電池への応用が期待されている。

図1はバルク型全固体電池の模式図を示している。バルク型全固体電池は、微粒子を積層することによって作製されている。電極層に電極活物質を多量に導入することが可能なため、電池容量を大きく向上できる利点がある。例えば正極層に着目すると、正極層はリチウムイオンの伝導パスを担う固体電解質と正極活物質によって構成されている。したがって、全固体電池を実用化するためには、高いイオン導伝性を示す固体電解質や高容量を有す電極材料の開発、ならびに乱れのない電極-電解質固体界面の構築が重要となる。

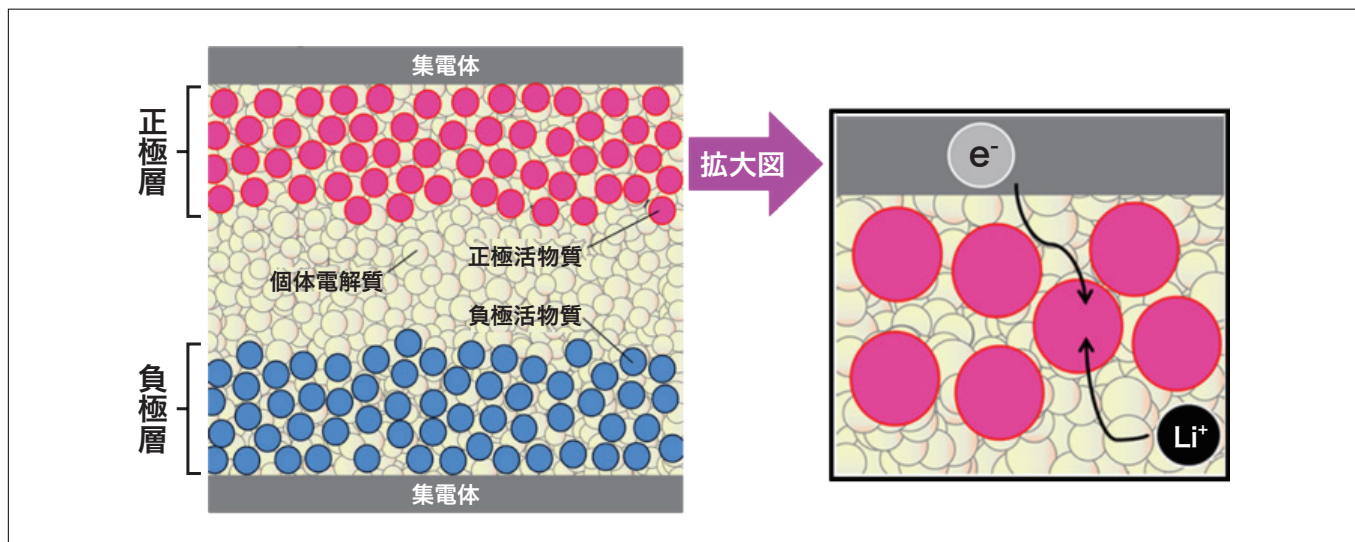


図1 バルク型全固体電池の模式図

硫化物系固体電解質は、酸化物系よりも高いイオン伝導度を有し、広い電位域において電気化学的に安定である。その中でも  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質は、図2に示すように、熱処理によって結晶化させるとイオン伝導性が向上する性質がある<sup>1)</sup>。このため高イオン伝導度を実現するためには、非晶質状態や非晶質マトリクス中での析出した結晶の形態・繋がり方を解明することが重要となる。これまで我々は、透過型電子顕微鏡(以下TEM)を用いて、硫化物系ガラス電解質の高いイオン伝導度のメカニズムを明らかにするために、非晶質状態の高分解能TEM観察やガラスの結晶化挙動の加熱その場TEM観察を行ってきた<sup>2-4)</sup>。

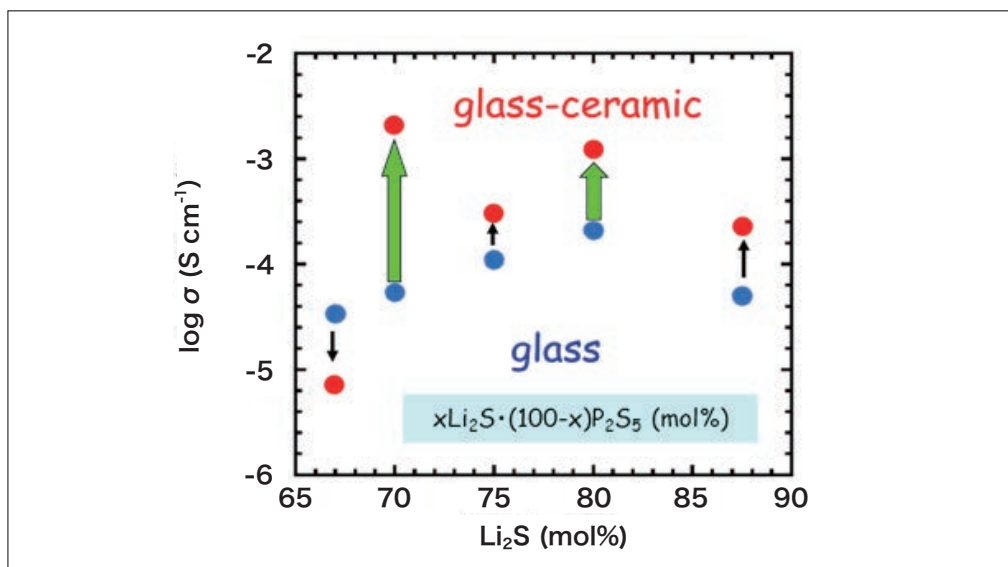


図2 70Li<sub>2</sub>S · 30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>ガラス電解質のイオン伝導度の組成依存性<sup>1)</sup>

硫化物系固体電解質は空気や水分に対する不安定性のため、不活性ガス雰囲気下でTEM観察するための実験環境を整える必要がある。TEM観察用試料の作製は図3に示す不活性ガス雰囲気グローブボックス内で行い、TEM観察時には不活性ガス雰囲気対応の真空TEMホルダーと加熱用TEMホルダーを用いた。さらに、非晶質・結晶質領域の空間分布を可視化するため、暗視野法を用いた<sup>5,6)</sup>。暗視野法は、結晶化により出現した回折スポットを用いて実空間像(暗視野像)を得ることができる。暗視野像の撮影には、輝度を稼ぐため電子線を絞る必要がなく、試料へのダメージを最小限に抑えて観察できる有効な手法である。またこの観察手法を用いれば、ガラス電解質をTEM内で加熱することで、結晶化プロセスを直接観察することも可能になる。



図3 硫化物系電解質を空気にさらさずにTEM観察するための実験環境  
 左：グローブボックス 右：真空TEMホルダー(上)と加熱用TEMホルダー(下)

## 2. 硫化物系 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ ガラス電解質の高分解能TEM観察

硫化物系  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質での非晶質状態、および結晶を含んだ非晶質状態(結晶化ガラス状態)について TEM を用いたその場観察により調べた。観察試料として、 $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスセラミックスを用い、結晶化ガラス状態の微細構造を調べた。室温で測定した X 線回折データには高イオン伝導結晶相  $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$  の回折ピークが観察された。そこで、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$  結晶の形態を明らかにするため TEM を用いてナノスケールでその場観察を行った。

図4は  $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスセラミックスの高分解能電子顕微鏡像である。大きさ約5 nm の  $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$  ナノ結晶が非晶質領域中に存在し、互いに連結している様子が観察される。この結果から、超イオン伝導ナノ結晶の析出、および連結が高いイオン伝導度に寄与していることが示唆される。

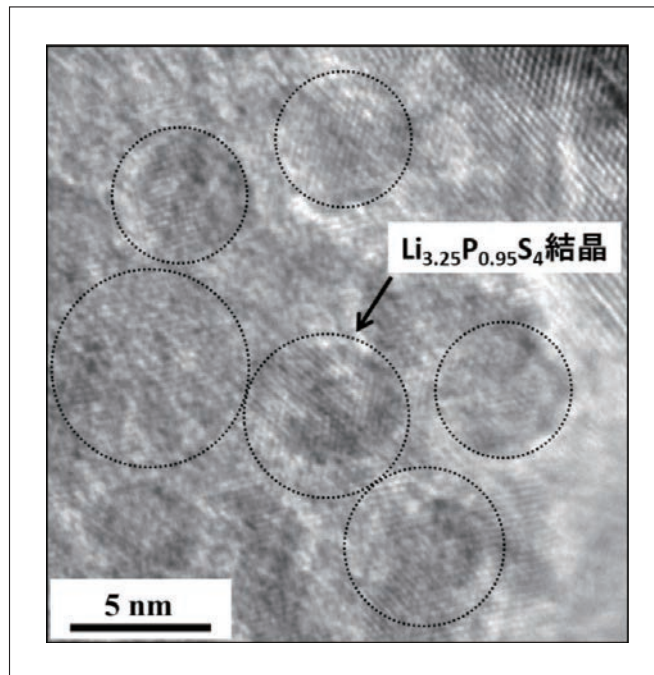


図4  $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスセラミックスの高分解能電子顕微鏡像<sup>2)</sup>



次に  $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質の微細構造を調べた。図5は  $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質の暗視野像と高分解能電子顕微鏡像である。まず、図5に示す結晶粒から得られた電子回折図形にはハローパターンが観察される(図5左図の挿入図)。これは、平均構造として非晶質状態であることを示唆している。一方、暗視野像中には、図5左内の矢印で示すように、結晶領域を示す明るいコントラストが所々に点在している。さらに高分解能電子顕微鏡像中には、図5右内の点線で示すように、大きさ数 nm のナノ結晶が非晶質領域中にランダムに分布している様子が観察された。これらの観察から、ガラス状態は均質な非晶質状態ではなく、数 nm のナノ結晶を含んだ不均一な状態であることが明らかになった。

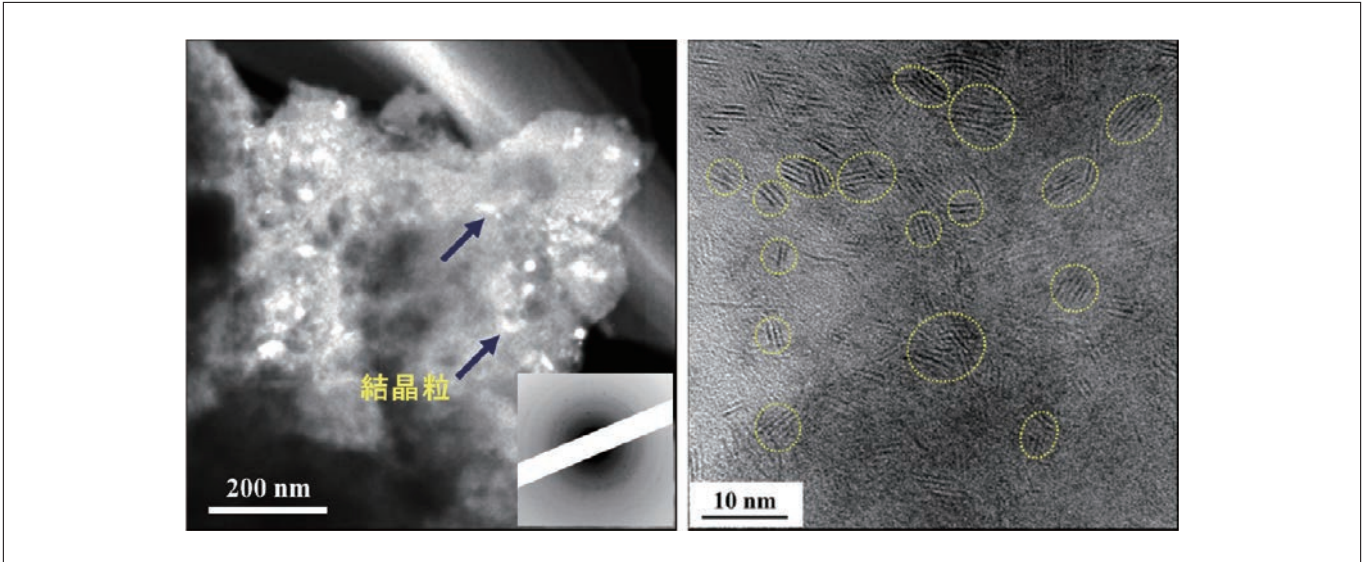


図5  $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質の暗視野像と高分解能電子顕微鏡像<sup>2)</sup>

次に、加熱によるその場 TEM 観察によりガラス電解質の結晶化挙動について調べた。図6は  $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質から取得した各温度での電子回折図形である。室温では非晶質状態を示すハローパターンが観察される。この状態から加熱すると、約  $180^\circ\text{C}$  付近で結晶化が始まり、その後は温度上昇とともに結晶化が進行する。 $280^\circ\text{C}$  の電子回折図形を解析した結果、析出した結晶相は仕込み組成に対応する  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$  であることが分かった。さらに、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスセラミックスの微細構造を明らかにするため、 $210^\circ\text{C}$  でその場 TEM 観察を行った。図7は  $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスセラミックスの暗視野像と高分解能電子顕微鏡像である。電子回折図形中には多数の回折スポットから成るデバイリング、暗視野像中には大きさ約数 10 nm の  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$  結晶粒が観察される。高分解能電子顕微鏡像中には、点線で示すように、 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$  結晶が互いに隣接している様子が観察される。このように、暗視野法と高分解 TEM 法を組み合わせることにより、これまで解明されていなかったガラスセラミックスの描像、すなわち結晶を含んだ非晶質状態の実態と、ナノ結晶の析出と連結が高いイオン伝導性に寄与していることが明らかになった。

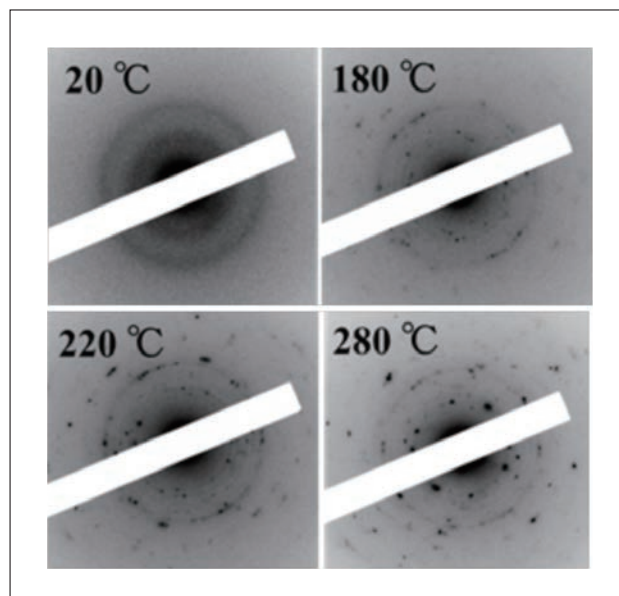


図6  $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質における電子回折図形の温度変化<sup>2)</sup>

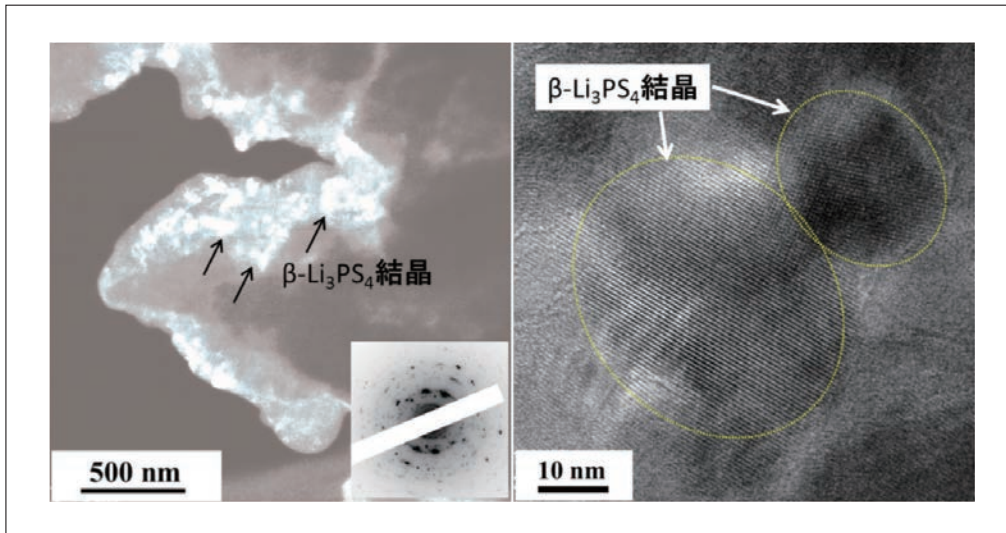


図7 75Li<sub>2</sub>S · 25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>ガラスセラミックスの暗視野像と高分解能電子顕微鏡像<sup>2)</sup>

### 3. 全固体リチウムイオン二次電池用LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正極複合体の加熱その場TEM観察

全固体リチウムイオン二次電池の実用化には、電池の発熱や発火等を抑え、安全性を確保することが必須であり、使用環境の温度に耐える電池材料を開発する必要がある。また、発熱は電池の寿命を劣化させる要因にもなりうる。このため、電池材料の発熱挙動の評価や電池材料が示す発熱反応の要因を解明することが非常に重要である。本研究では、硫化物系固体電解質に対して行ってきたTEM観察手法を電極複合体に応用し、電極複合体の熱的安定性について評価を行った。本研究では、良好な長期サイクル特性を示すLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(以下LPS)ガラス電解質と正極活物質LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(以下NMC)から正極複合体を調べた<sup>7,8)</sup>。図8は充電後NMC-LPS正極複合体の熱的挙動を示す差走査熱量測定で調べた結果を示している。一定速度で温度を上昇させていくと、300～400℃の温度範囲に2つの発熱反応が生じていることがわかる。本研究では、これらの発熱反応の要因を明らかにするため、加熱用TEMホルダーを用いて正極複合体をTEM内で加熱し、加熱に伴う構造変化をその場観察した。さらに、得られたTEM観察結果と第一原理計算をもとに、起こりうる化学反応過程、ならびにこの正極複合体が示す発熱反応の要因について検討した。

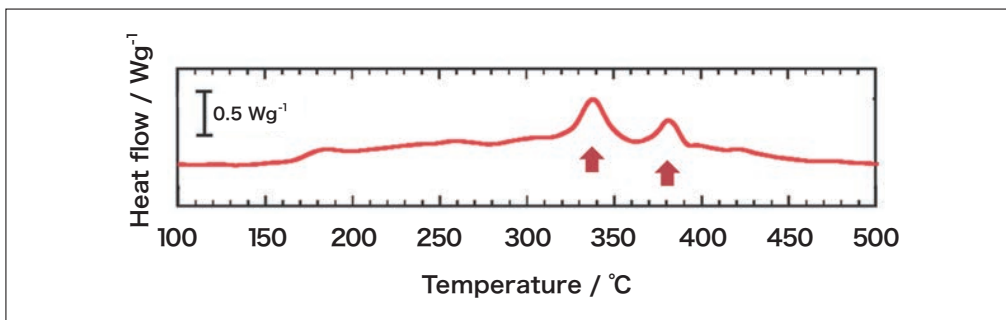


図8 充電後NMC-LPS正極複合体の示差走査熱量測定結果<sup>8)</sup>

充電後NMC-LPS正極複合体の加熱時における構造変化を調べた結果、活物質NMCには構造変化なく、電解質LPSでは結晶化が生じることが分かった。本研究ではNMCとの界面接触があるLPS領域と界面接触がないLPS領域にて、結晶化挙動の相違について検討を行った<sup>7)</sup>。図9は、充電後NMC-LPS正極複合体の明視野像と、NMC/LPS界面近傍のLPS領域における電子回折図形の温度変化を示している。まず室温(20℃)では、非晶質状態を示すハローパターンが観察される。この状態から加熱していくと、250℃付近で結晶化が始まり、350℃付近までは緩やかに結晶化が進行する。さらに温度を上昇させると、400℃以上で強度が強く明瞭なデバイリングが出現し、結晶化が進行している様子が分かる。各温度の電子回折図形から析出結晶相の同定を行った結果、200～350℃ではLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、400℃以上ではLi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>やLi<sub>2</sub>Sが析出することが分かった。一方図10は、NMC-LPS正極複合体においてNMCとの界面接触がないLPS領域の明視野像と、電子回折図形の温度変化を示している。温度上昇とともに250℃付近で結晶化が始まるものの、図9で観察されるような強度の強いデバイリングは出現しない。析出結晶相の同定を行った結果、NMCと界面接触を持たないLPS領域では、仕込み組成に対応するLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>のみが析出することが分かった。このように、LPSの結晶化挙動は、活物質NMCとの界面接触の有無によって大きく異なることが明らかとなった。



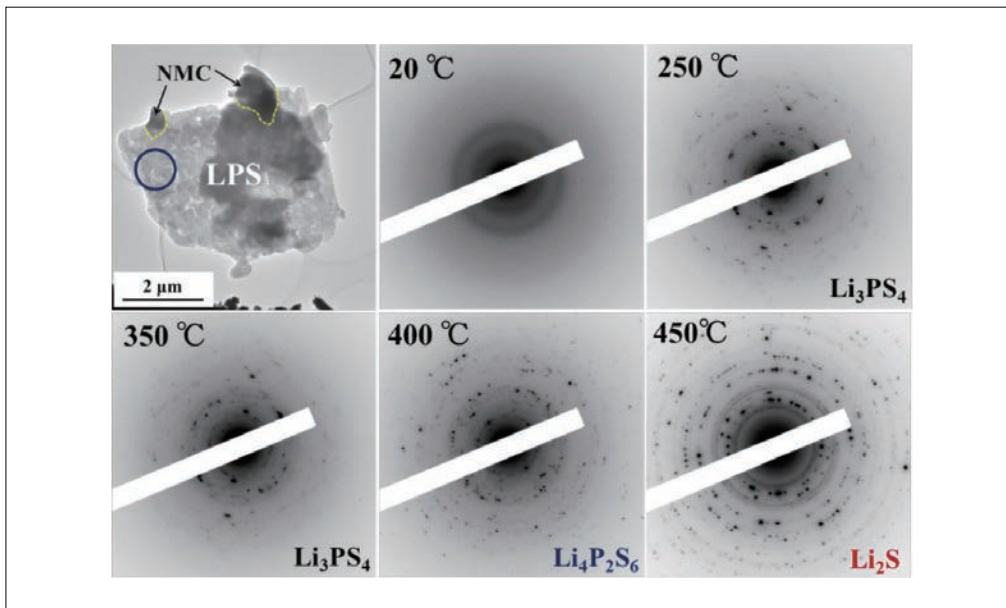


図9 充電後NMC-LPS正極複合体の明視野像とLPS領域における電子回折図形の温度変化。電子回折図形は明視野像中の青丸で示したLPS領域から取得<sup>8)</sup>

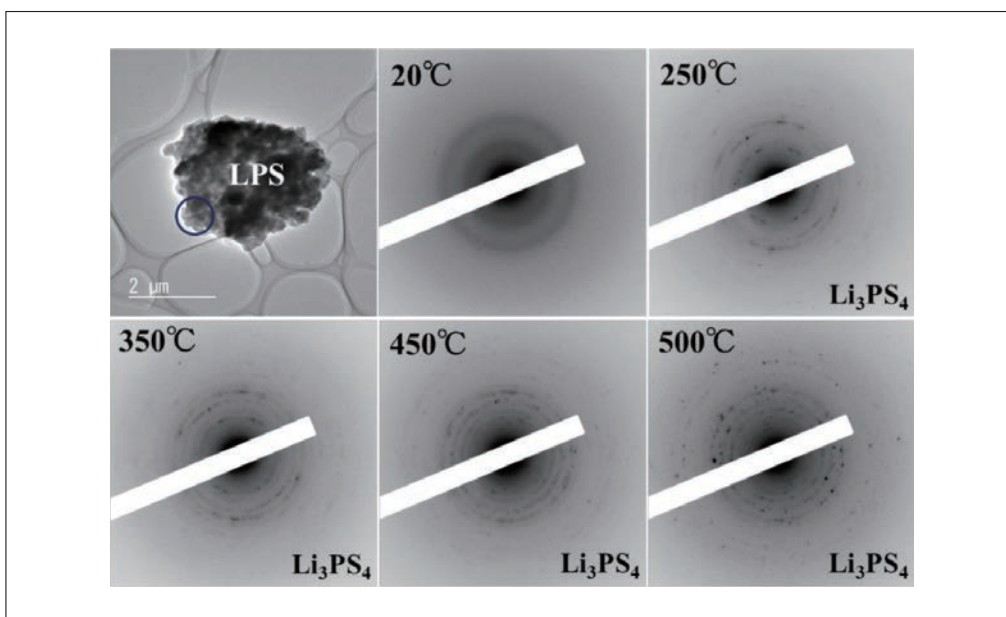


図10 NMCと界面接触がないLPS領域の明視野像と電子回折図形の温度変化。電子回折図形は明視野像中の青丸で示したLPS領域から取得<sup>8)</sup>

図11は、図9に示す一連の電子回折図形に対応する実像の温度変化である。これらの像は、結晶化によって出現した回折スポットを用いて結像した暗視野像の重ね合わせである。実像の温度変化からも400 °Cを境に結晶化領域が増加している様子が分かる。このように、NMC-LPS正極複合体中のLPS電解質では、発熱反応が存在する高温域において、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ や $\text{Li}_2\text{S}$ の析出に伴い、結晶化が大きく進行する。

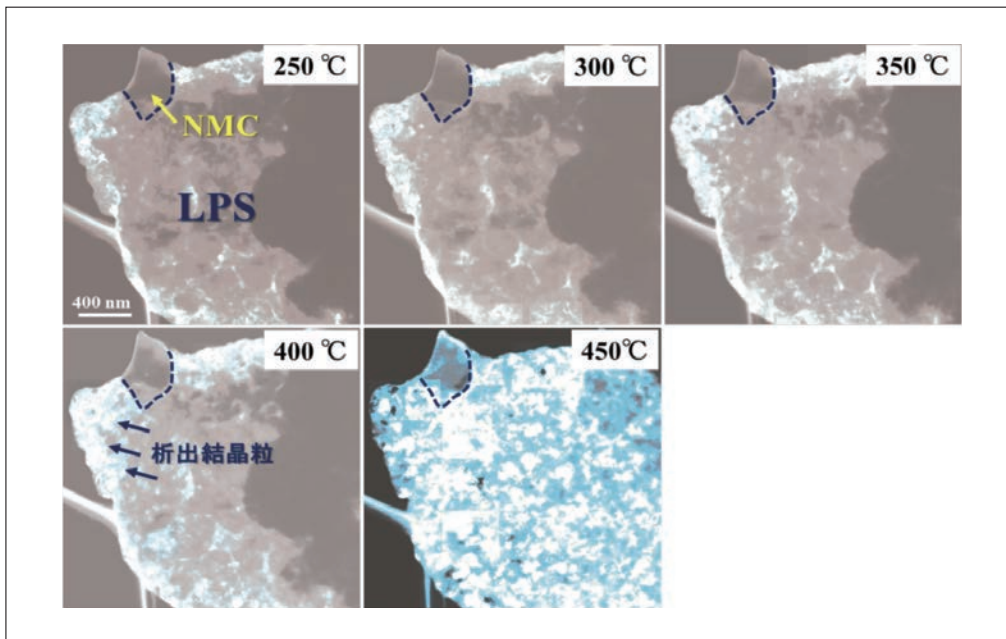


図11 NMC-LPS正極複合体中の電解質LPSの結晶化過程を示す一連の暗視野像<sup>6)</sup>

以上のTEM観察結果をふまえ、第一原理計算による計算シミュレーションを元に各結晶相の生成エネルギーや化学反応について検討した。その結果、2つの化学反応がエネルギー的に生じ易い可能性が見出された。

- (1)  $\text{Li}_3\text{PS}_4 - \text{Li (in NMC)} \rightarrow (1/2) \text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6 + \text{S} + 1.8 \text{ eV (f.u.)}$ .
- (2)  $2 \text{Li}_3\text{PS}_4 \rightarrow \text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6 + \text{Li}_2\text{S} + \text{S} - 0.2 \text{ eV (f.u.)}$ .

まず(1)は、充放電により脱Li状態になったNMCによって $\text{Li}_3\text{PS}_4$ からLiイオンが引き抜かれ、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ に分解する反応である。一方(2)は、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 自身が $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ と $\text{Li}_2\text{S}$ に分解する反応である。反応生成物の $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ や $\text{Li}_2\text{S}$ が結晶化すると、その結晶化エネルギーが発熱として観測される。以上のTEM観察結果と計算シミュレーションから、充電後NMC-LPS正極複合体の発熱反応には、図12に示すように $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の分解によって生成される $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ や $\text{Li}_2\text{S}$ の結晶化に伴う発熱が関与している可能性が示唆された。このような加熱その場TEM観察と第一原理計算を組み合わせた発熱挙動の解析手法は、他の電池材料にも展開できる。

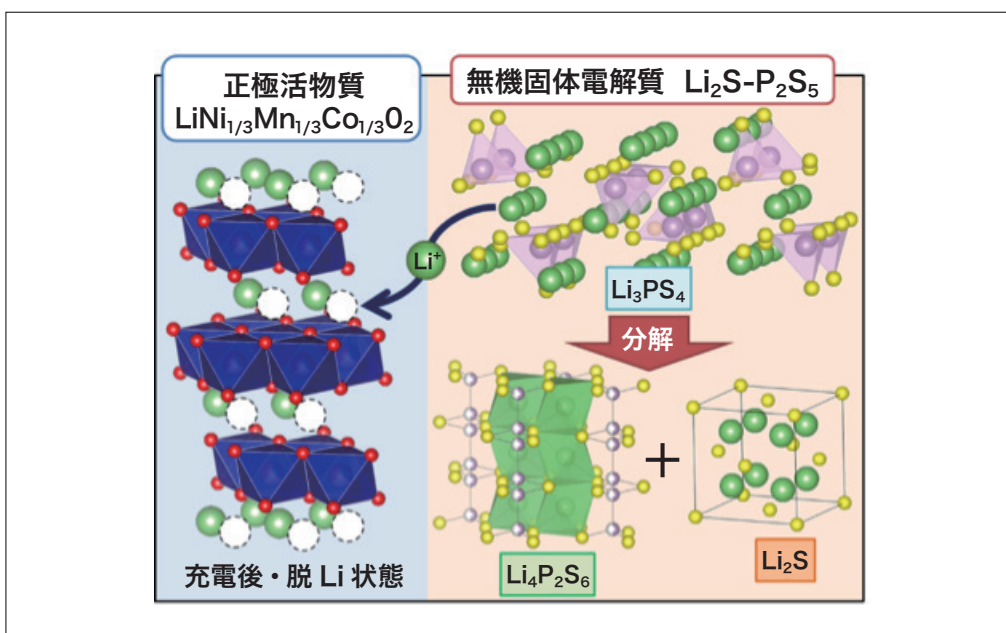


図12 充電後NMC-LPS正極複合体中で生じるLPS電解質の分解反応<sup>8)</sup>

## 4. おわりに

今後は、結晶化エネルギーの計算も進め、発熱反応の要因をさらに明確化していきたいと考えている。また、LPSの結晶化挙動がNMCとの界面接触によって大きく異なる要因として、結晶化する前の非晶質状態、すなわち、局所領域における原子やクラスターの結合状態も影響していることが予想される。そこで今後は、X線吸収分光法、ナノビーム電子回折法、2体相関分布関数法等を用いた非晶質状態の解析も取り入れる予定である。このように、電池材料の発熱挙動とその要因について多角的に評価し、全固体リチウムイオン2次電池の実用化に貢献していきたいと考えている。

### 謝辞

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)の一環として実施されたものである。研究に際し多くのご協力ならびにご助言をいただいた大阪府立大学大学院工学研究科の辰巳砂昌弘教授、林晃敏教授、作田敦准教授、に深く感謝する。また、第一原理計算による研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構の大野隆央博士との共同研究によるものである。

### 参考文献

- 1) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, New, highly ion-conductive crystals precipitated from  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glasses, *Adv. Mater.* **17**, 918-921 (2005).
- 2) H. Tsukasaki, S. Mori, H. Morimoto, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Direct observation of a non-crystalline state of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  solid electrolytes, *Sci. Rep.*, **7**, 4142 (2017).
- 3) 化学工業日報:「電池向け固体電解質材 非結晶状態を直接観察」(2017年7月3日).
- 4) 科学新聞:「ガラス固体電解質の非結晶状態解明」(2017年7月21日).
- 5) H. Tsukasaki, S. Mori, S. Shiotani, H. Yamamura, H. Iba, Direct observation of a non-isothermal crystallization process in precursor  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  glass electrolyte, *J. Power Sources*, **369**, 57-64 (2017).
- 6) H. Tsukasaki, S. Mori, S. Shiotani, H. Yamamura, Ionic conductivity and crystallization process in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass electrolyte, *Solid State Ionics*, **317**, 122-126 (2018).
- 7) H. Tsukasaki, M. Otoyama, Y. Mori, S. Mori, H. Morimoto, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Analysis of structural and thermal stability in the positive electrode for sulfide-based all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, **367**, 42-48 (2017).
- 8) H. Tsukasaki, Y. Mori, M. Otoyama, S. Yubuchi, T. Asano, Y. Tanaka, T. Ohno, S. Mori, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Crystallization behavior of the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass electrolyte in the  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  positive electrode layer, *Sci. Rep.*, **8**, 6214 (2018).