



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Novel Electrode Materials for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries using Sulfide Solid Electrolyte [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	藤井, 雄太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14023号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78312
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuta_FUJII_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学）

氏名 藤井 雄太

学 位 論 文 題 名

Development of Novel Electrode Materials for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries using Sulfide Solid Electrolyte

(硫化物固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池用新規電極材料の開発)

全固体リチウム二次電池は、一般的なりチウム二次電池の可燃性電解液を難燃性固体電解質に置き換えたもので、その高い安全性から、新たな蓄電デバイスとして注目されている。その中でも、室温加圧によって粒界抵抗を大幅に低減でき、容易に電池の構築が可能な硫化物固体電解質を使用した全固体電池が近年盛んに研究されている。この電池の性能の向上に向けては、高容量・高電位な正極材料の開発が進められている。その一方で、電池の性能を十分に引き出すには、硫化物固体電解質と低抵抗な電極・電解質界面を形成し、かつ充放電時にこの低抵抗な界面を維持し得る正極材料の開発が重要となる。これまでに正極材料として、リチウム遷移金属酸化物、硫黄、遷移金属硫化物が検討されてきた。しかし、リチウム遷移金属酸化物は、充電時に酸化物正極・硫化物固体電解質界面での元素拡散により高抵抗層が形成されることが知られている。また、硫黄や一部の遷移金属硫化物は、充放電時の体積変化が大きく、抵抗の低い良好な電極・電解質界面の維持は困難となる。したがって本研究では、全固体電池のさらなる発展を目的とし、硫化物固体電解質と良好な電極・電解質界面を形成・維持し得る新規正極材料の開発や、正極材料となり得る新たな系の探索に着目した。

NiPS₃、FePS₃は、これまで電解液を用いたリチウム電池の電極材料として研究されており、インターカレーション反応 ($\text{MPS}_3 + 1.5 \text{ Li}^+ + 1.5 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{1.5}\text{MPS}_3$ (M = Ni, Fe)) を示すことが知られている。これら NiPS₃、FePS₃ 遷移金属硫化物は、硫化物固体電解質と共通元素を有し、またインサージョン反応から充放電時の体積変化が小さいことが予想されるため、硫化物固体電解質と抵抗の低い良好な電極・電解質界面を形成・維持し得ることが期待される。また FePS₃ は、インサージョン反応を示し、およそ $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の電子伝導性を有することから、電子伝導性の付与や体積変化の抑制が可能な正極材料の添加剤としても有望であると考えられる。そこで、NiPS₃、FePS₃ を、硫化物固体電解質を用いた全固体電池へ適用した。また、電子伝導性が低く充放電時の体積変化が大きいが高容量電極として期待されている硫黄正極に FePS₃ を複合化した FePS₃·S を、正極材料として評価した。一方、ペロブスカイト構造を有する無機・有機ハイブリッドハロゲン化鉛 (HHP) はこれまでに新たな太陽電池用材料として研究されているが、近年、電解液を用いたリチウム電池の電極材料となり得ることが見出された。全固体電池の多くの電極材料は、Li⁺伝導パス形成のため固体電解質を混合する必要があるが、HHP はその高い Li⁺拡散係数から、固体電解質を混合することなく電極内に Li⁺伝導パスを形成できる数少ない電極材料となり得ることが期待される。また、二次元構造 (2D) を有する HHP は Li⁺の挿入・脱離における体積変化が小さいことが予期され、充放電時に電極・電解質界面における抵抗が増加しないことが期待される。よって、ペロブスカイト構造を有する二次元無機・有機ハイブリッドハロゲン化鉛 (2D-HHP) を、硫化物固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の新たな正極材料として評価した。

以上のように本研究では、硫化物固体電解質を用いた全固体電池において、硫化物固体電解質と共通の元素を有し、硫化物固体電解質と抵抗の低い良好な電極・電解質界面を形成し得る材料として NiPS_3 、 FePS_3 、および $\text{FePS}_3\text{-S}$ を評価し、これらの硫化物材料が良好な電極・電解質界面を形成する新規正極材料になり得ることを明らかにした。また、正極材料となり得る新たな系として 2D-HHP を評価し、その結果、2D-HHP が全固体電池の電極になり得ることを明らかにした。

以下には本論文の内容を示す。

第一章では、全固体リチウム二次電池の利点及び課題、またこれまで研究されてきた正極・負極材料、固体電解質材料について述べ、本研究に至った経緯、その目的について述べた。

第二章では、硫化物固体電解質と共通元素を有する NiPS_3 、 FePS_3 を、硫化物固体電解質を用いた全固体電池の正極材料として評価した。 NiPS_3 および FePS_3 を用いた電池は充放電挙動を示したことから、 NiPS_3 、 FePS_3 を全固体電池の正極材料として使用できることがわかった。初回充電後に電池の抵抗の低下が確認され、 NiPS_3 、 FePS_3 正極材料と硫化物固体電解質界面で新たな Li^+ 伝導パスが形成された可能性が考えられた。この点から、電極と電解質間の元素の類似性が良好な電極・電解質界面の形成にとって重要であることが示唆された。また、全固体電池の多くの正極材料は Li^+ と電子の伝導パス形成のため固体電解質や導電剤と混合する必要があるにもかかわらず、 FePS_3 は添加剤を混合せずに電極材料として機能することがわかった。さらに、 NiPS_3 、 FePS_3 の反応機構を検討したところ、放電後に NiPS_3 、 FePS_3 の結晶性が低下することが確認された。 FePS_3 に関しては、充放電に伴い鉄と硫黄の化学状態が可逆的に変化していることが明らかとなった。

第三章では、電子伝導性が低く充放電時の体積変化が大きいが高容量電極として期待されている硫黄正極と、およそ $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の電子伝導性を有し充放電時の体積変化が小さいことが期待される FePS_3 を複合化した $\text{FePS}_3\text{-S}$ を、硫化物固体電解質を用いた全固体電池の正極材料として評価した。 FePS_3 と硫黄を 70:30 wt% でメカニカルミリングにより複合化した $\text{FePS}_3\text{-S}$ は、 FeS_2 と、リンと硫黄を含んだアモルファス相から構成され、この 70 FePS_3 :30S を正極材料として用いた電池は充放電挙動を示した。その際、大きな容量劣化は確認されず、70 FePS_3 :30S と硫化物固体電解質間で良好な電極・電解質界面が形成・維持されていることが考えられた。さらに、 FePS_3 を硫黄に添加することで、硫黄正極の低い電子伝導性や大きな体積変化を改善できることが考えられた。

第四章では、2D-HHP を全固体電池の新たな正極材料となり得る系として評価した。2D-HHP を用いた全固体電池は充放電挙動を示し、2D-HHP を全固体電池の正極材料として使用できることが明らかとなった。また 2D-HHP の充放電反応は、三段階（インサージョン反応、コンバージョン反応、合金化・脱合金化反応）で進行することがわかった。

第五章では、本論文を総括した。

本研究は、硫化物固体電解質を用いた全固体電池の正極材料および良好な電極・電解質界面の設計指針となり、全固体電池のさらなる発展に役立つことが期待される。