

< 論文要旨 >

全固体電池を構成する材料・界面関連の分析研究

平岡 紘次

目次

第1章 序論

- 1.1. 低炭素社会の実現に向けたエネルギー動向
- 1.2. エネルギー貯蔵デバイスとしての蓄電池技術
- 1.3. 二次電池の反応
- 1.4. 液系電解質を用いた二次電池の構成材料及びその電池特性
- 1.5. 全固体電池
- 1.6. 蓄電池における内部反応のその場観測を目的とした分析技術
- 1.7. 本研究の目的と論文構成
- 1.8. 参考文献

第2章 Na 伝導性高分子/無機複相固体電解質の創製及び全固体 Na 系電池への適用

- 2.1. 緒言
- 2.2. 実験方法
- 2.3. 結果及び考察
- 2.4. まとめ
- 2.5. 参考文献

第3章 多種のカチオン伝導性高分子固体電解質におけるイオン輸送及び電極界面反応の系統的調査

- 3.1. 緒言
- 3.2. 実験方法
- 3.3. 結果及び考察
- 3.4. まとめ
- 3.5. 参考文献

第4章 高分子固体電解質における濃度変化の評価に向けたオペランドラマン分光計測手

法の構築

- 4.1. 緒言
- 4.2. 実験方法
- 4.3. 結果及び考察
- 4.4. まとめ
- 4.5. 参考文献

第5章 オペランドラマン分光計測手法の硫化物系全固体 Li 電池への展開及び電極反応の抽出

- 4.1. 緒言
- 4.2. 実験方法
- 4.3. 結果及び考察
- 4.4. まとめ
- 4.5. 参考文献

第6章 酸化物系全固体 Na 電池における分光 / 元素分布計測技術のマルチスケール化

- 4.1. 緒言
- 4.2. 実験方法
- 4.3. 結果及び考察
- 4.4. まとめ
- 4.5. 参考文献

第7章 総括

報文

謝辞

要旨

本博士論文では、元素戦略に則ったキャリア選定により、高エネルギー密度・資源性・安全性が期待できる高分子系・硫化物系・酸化物系全固体電池を対象とした固体電解質の設計に加え、動的状態下での分析技術の構築・適用により構成材料及びこの界面毎に生じる反応について取り纏めた。特に、全固体電池の充放電過程は電池を構成する固体電解質・電極内部のイオン輸送、酸化還元反応及びこれらの界面反応が、原子から μm までの幅広いスケールだけでなく、其々の位置・時間に応じて生じる。そのため、これらの極めて複雑な反応過程を含む充放電反応の全体像把握により、全固体電池の実作動環境に即した材料・セル設計指針の獲得が見込める。本論文では高性能固体電解質の基本設計を足掛かりに、電気化学計測を基軸とした分光・電子顕微鏡技術の組み合わせにより、電池内部における種々の反応過程を直接的且つ総合的に捉えることで、高エネルギー密度・資源性・安全性を有する全固体電池系の構築に向けた分析手法の確立を目的とした。

第1章では、脱炭素による持続可能社会実現が世界の共通課題となる中、国内の電力需給を整理した上で、再生可能エネルギーの電力貯蔵デバイスとしての蓄電池、及びこれに資する電池系を挙げ、充放電下の反応抽出が期待できる分析技術を纏めた。蓄電池の長期的需要を見据え、更なる高エネルギー密度化に加え、安全性と資源性が担保された材料・セル設計が要求される。この一候補として、資源性に優れるキャリア種を適用した全固体電池が期待される。一方、この全固体電池の実用化に向けて、固体電解質種毎の特有の性質・課題に加えて、充放電進行下では構成材料及びこの界面毎に多種多様の電気化学反応を生じる。本博士論文で着目したその場観測技術(オペランド計測法)の研究動向、及びこれに用いられるラマン分光法・電子顕微鏡法を中心とした動的状態の各反応場を観測できる分析技術について論述した。

第2章では、柔軟性を有する高分子固体電解質とイオン伝導性の高い無機固体電解質(NZSP)の双方の利点を活かした高分子 / 無機複相固体電解質(CSE)を創製し、これの物理化学・電気化学的評価に加えて、及び硫黄系・層状酸化物の其々を正極活物質とした全固体Na系電池用電解質としての動作実証及び内部抵抗因子の抽出を行った。バルク特性のイオン伝導度はNZSPの添加により、低複相域($<100\text{wt}\%$)と高複相域で其々、上昇 / 低下する傾向を示し、イオン伝導機構の変化を示唆した。熱物性及び分子間相互作用の評価より、低複相域ではNZPS添加による塩解離性の促進及びCSE中の自由体積増加が確認され、これらがイオン伝導性向上の要因と考えられた。また、金属Na電極との界面特性は $0\text{wt}\%$ NZSPと比べ、高複相域で抵抗値及び活性化エネルギーが低下し、高分子相よりも高いイオン伝導性及び輸率を持つNZSP粒子の存在による Na^+ 輸送の促進を示唆した。このCSE膜を適用した全固体Na系電池は、 333 K での可逆的充放電容量が得られ、本電解質設計は全固体Na

系電池用の電解質設計としての有効性を示した一方、充電状態の内部抵抗は、電解質バルク << 電極 / 電解質界面の順となった。従って、全固体 Na 系電池の内部抵抗低減による更なる高性能化に向け、電極 / 電解質界面の最適設計、及びこれの基本的理解が重要との指針を得た。

第 3 章では、種々のカチオン伝導性 (Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 高分子固体電解質 (SPE) の創製、及びカチオン種毎の物理化学・電気化学・電極界面特性の系統的理解を目的とした。資源性に優れる全固体電池系には多種のカチオン伝導性電解質が求められる中、ポリエーテル系 SPE は金属塩から解離したカチオンがエーテル酸素と溶媒和され、これがセグメント運動との協同的輸送によりイオン伝導性が発現する。従って、SPE は多種のカチオン伝導性固体電解質として働き、 Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} をキャリア種に用い、本研究では熱物性、電気化学特性、アニオン拡散特性、電極 / 電解質界面特性を網羅的に評価した。各金属塩を含む SPE では、高分子内の自由体積に相関するガラス転移温度が、Mg 系 < Li 系 < Na 系 < Ca 系の順で確認された。イオン半径は $\text{Mg}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ \approx \text{Ca}^{2+}$ の順で大きくなるため、電荷密度が高い程、カチオン - エーテル酸素間の相互作用が強く、これがガラス転移温度の序列に影響を与えたと考えられる。各 SPE のイオン伝導度はカチオン価数毎に同程度の値が全温度域で観測され、電荷密度の高い 1 価系より 2 価系で低い値を示したため、熱物性の結果を支持した。一方、[金属 Li、Na | SPE | 金属 Li、Na] 対称セルにおける電極 / 電解質の界面抵抗 (R_{int}) は、同カチオン価数の Li 系及び Na 系で其々、約 100、1000 Ω と大きく異なった。更に、 R_{int} の活性化エネルギーは、Li 系及び Na 系で其々、約 80、95 kJ mol^{-1} の値を示したため、SPE のイオン伝導度と R_{int} 、 E_a はカチオン種毎に大きく異なり、電気化学反応下における界面反応の理解が非 Li 系全固体電池構築の重要因子と見出された。

第 4 章では、反応進行下における Li・Na 系高分子固体電解質内部の濃度変化に基づくイオン輸送特性の評価を目的に、これを観測可能なオペランドラマン分光計測手法を構築した。第 3 章までより、電極 / 電解質の界面反応が充放電反応における律速段階になり得ると示唆された。これより、電極反応に伴う電解質内部の濃度変化を結合状態として観測できるラマン分光計測を、Li 系・Na 系 SPE 膜及び [Li | SPE | Cu] セルと [Li、Na | SPE | Li、Na] 対称セルの断面に適用した。静的状態において、塩濃度を変化させた各 SPE のラマン分光計測では、イオン対状態のアニオンが Li 系より Na 系で多く、特に高濃度域でこの差が顕著と示唆された。加えて、Li 系 SPE と比較し、Na 系 SPE ではカチオンの溶媒和由来のラマンピーク面積が低濃度域で一定になり、大きい Na^+ のイオン半径による容易なエーテル酸素の飽和が考えられた。電位走査下の [Li | SPE | Cu] セルより、電解質中央部のアニオン濃度は一定を示したが、電極近傍ではこの値が明確に変化したため、本手法は電極反応に伴う濃度変化を評価可能と示唆された。濃度変化の詳細分析として、定電圧印加下で対称セルより得られたラマンスペクトルは、Li 及び Na 系 SPE の双方で、電極近傍の濃度変化が初期段階で

急増 / 急減し、その後、一定の傾向を示した。これらの傾向は電極反応に伴う SPE 中のイオン輸送過程及び定常状態を反映した結果と考えられる。更に、定常状態に至るまでの時間は Li 系 SPE より Na 系で長く、Na 系 SPE の安定な溶媒和構造に由来する反応進行下の遅いイオン輸送過程を反映したと示唆された。従って、オペランドラマン分光計測は電気化学反応下における SPE 内のイオン輸送過程に基づく濃度変化をカチオン種毎に評価可能な分析技術と見出された。

第 5 章では、高イオン伝導性及び加工性を有する硫化物系全固体 Li 電池の充放電操作に伴う負極反応の抽出を目的に、オペランドラマン分光計測を適用した。特に、本電池系では初回充電時に炭素材料 / Ag 粒子から成る負極層で析出する金属 Li の利用による高エネルギー密度及び長寿命性が期待されている。基礎的電気化学・充放電特性の評価より、負極層への Ag 粒子添加は電池の内部抵抗、及び安定な金属 Li の析出 / 溶解反応を促進すると示唆された。金属 Li の析出 / 溶解に伴う負極層内の炭素材料の結合状態及び構造変化を明らかにするため、全固体電池断面に充放電進行下でオペランドラマン分光計測を適用した。充電過程で短絡が確認されたが、炭素由来のラマンピークは充電に伴いブロードとなり、放電過程で充電前と類似したピーク形状となった。従って、充放電反応に伴う可逆性の高い炭素構造の変化が示された。カーブフィッティングより、これらのピーク形状及びピーク位置は充放電により明確に変化し、無定形炭素を用いた場合でも、部分的に Li^+ の挿入/脱離反応が生じていると考えられた。加えて、充電に伴い新たなピークが出現し、Ag-Li 系合金、C-Li 系化合物の形成が示唆された。充電後の電池断面では固体電解質層内のクラック付近に金属光沢を有する析出物が確認された。このラマンスペクトルは充電に伴い出現したピークと一致したため、Ag-Li 系合金等が連続的に存在することで、拘束圧の低い電池断面で短絡を起こしたと考えられる。従って、オペランドラマン分光計測手法は電解質内部のイオン輸送だけでなく、電極層の構造変化や短絡機構の推定にも寄与可能と見出された。

第 6 章では、酸化物系全固体 Na 電池における充放電反応の全体像把握に向け、オペランド走査電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光 (SEM - EDS) / ラマン分光計測と飛行時間型 - 二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) の組み合わせにより、マルチスケール分析を構築し、反応場のスケール毎における元素分布及び構造変化の抽出を通じた基礎的 / 包括的理解を目的とした。同一電池において、SEM - EDS (1 サイクル目) 及びラマン分光計測 (2、3 サイクル目) を適用することで、 μm スケールでの Na 濃度変化、原子スケールでの結合状態・構造変化の相補的評価を試みた。オペランド SEM - EDS では、正・負極層内において、 μm スケールで Na 量が充電 / 放電に伴い其々で可逆的に増減し、電極反応及び活物質の挿入 / 脱離過程による Na 濃度変化を反映したと考えられた。オペランドラマン分光計測より、固体電解質層及び炭素 (導電助剤) のラマンスペクトルは変化しなかったが、対照的に、正極層の活物質由来のピーク強度が充放電に伴い可逆的に変化した。このピーク面積は充

電 / 放電過程で明確に上昇 / 低下する傾向を示し、Na の挿入 / 脱離に基づく原子スケールでの結晶構造変化を反映したと考えられた。これより、オペランド SEM-EDS / ラマン分光計測は Na 濃度変化及び活物質の構造変化だけでなく、充電状態の相補的評価が可能と期待された。3 サイクル後の TOF-SIMS では、構成材料の粒子形状に沿った精密な元素分布が nm スケールで観測された。特に、固体電解質層内では粒子内と粒界領域で異なる Na 分布が確認されたため、充放電反応下の Na 伝導経路が推定された。従って、本マルチスケール分析は、スケール・位置に即した元素分布 / 分光計測手法を組み合わせることで、反応進行下の各反応場を基礎的且つ包括的に評価可能となり、全固体電池における充放電反応の全体像把握に強く寄与できる分析技術と見出された。

第 7 章では総括として、動的状態下におけるオペランド計測は構成材料 (電極・電解質・界面) のイオン輸送特性や構造、反応速度が絶えず変化する充放電反応を直接観測できる分析手法と期待され、電池内部の各反応過程を総合的に捉えることで実態に即した材料・セル設計指針の抽出を介した、高エネルギー密度・資源性・安全性を備えた全固体電池系に向けた学理構築が可能と結論付けた。