

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 中間評価用〕

平成30年度採択分  
令和2年3月31日現在

全固体イオニクスデバイスにおける電極複合体ダイナミクスの研究基盤確立  
Dynamics of Composite Electrodes in All-Solid-State Ionics Devices

課題番号：18H05255

辰巳 砂 昌弘（TATSUMISAGO, MASAHIRO）

大阪府立大学・学長



研究の概要

固体-固体界面の構築及び保持は、全固体イオニクスデバイス固有の課題である。一方で、デバイス作動時に生じる力学的現象に伴う諸問題に対しては学術的なアプローチはほとんどない。本研究課題では、「電極複合体のダイナミクスに係る課題の明確化」と「材料研究の観点からの解決策の提案」によって、全固体イオニクスデバイスの固体界面に関する学術基盤を確立する。

研究分野：無機材料化学

キーワード：電極複合体、イオン伝導体、固体界面、機械的性質

1. 研究開始当初の背景

全固体イオニクスデバイスに注目が集まっている。中でも無機固体電解質型全固体電池は、高安全、高エネルギー密度、高出力、長寿命を兼ね備えた究極のエネルギー貯蔵デバイスである。最近では試作電池の性能評価、生産技術開発まで開発段階が進んでいる。日本がリードして研究開発を進めていたが、ここ数年で従来電池を超える性能の全固体電池が複数報告された。それに伴い実用化の現実味が高まり、世界中の研究機関・企業が研究開発に参画し、激しい競争が始まった。近い将来に訪れる全固体電池の実用化をきっかけに全固体キャパシタ、全固体空気電池など、全固体イオニクスデバイス時代の到来が予測されている。

2. 研究の目的

図1に全固体イオニクスデバイスの概念図を示す。全固体イオニクスデバイス固有の課題である固体-固体界面の構築に関しては、まだ着手されていない課題が山積している。我々はこれまでに「常温加圧焼結」現象を発見し、良好な固体-固体界面の構築に成功している。一方で、デバイス作動時に生じる力学的現象に伴う諸問題に対しては、その高い重要性にも関わらず学術的なアプローチは皆無に等しい。現状では、電極活物質自体の体積変化など個々の物質に生じる現象の理解に留まっており、電極複合体全体における動的挙動（ダイナミクス）の本質についてはほとんど理解されていない。

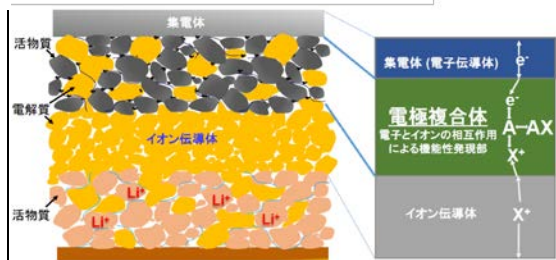


図1 全固体イオニクスデバイスと電極複合体の機能発現の概念図

本研究課題では、電極複合体のダイナミクスに係る課題を明確化し、材料研究の観点からの解決策を提案するなど、全固体イオニクスデバイスの共通課題である固体界面に関する学術基盤の確立を目指す。

3. 研究の方法

電極複合体の構造と機械的性質及び電気的性質の関係を解明する研究手法を確立するとともに、固体界面の構築・保持にむけての多様な手法を探索した。さらに、良好な機械的特性を有する新材料を創製する。大項目としては以下に取り組み、得られた知見を集積する。

- ① 電極複合体構造と電気的特性に関する基盤構築
- ② 電極複合体の弾性領域のダイナミクスの基盤構築
- ③ 電極複合体の塑性領域のダイナミクスの基盤構築

#### 4. これまでの成果 イオン材料の機械的特性評価

超音波パルス法による弾性率測定や圧縮試験によって  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$  系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$  系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$  系などのガラス電解質成形体の機械的特性評価を進めた。大気安定性が低いにもかかわらず、小型試料片に対して高精度な圧縮試験を可能とした。図2には、固体電解質の室温成形体の圧縮試験を例示している。動画と応力-ひずみ曲線を解析することで固体電解質の擬塑性変形機構を明らかにした。

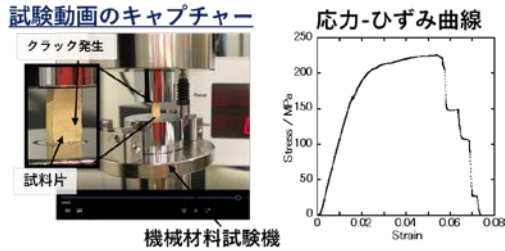


図2 固体電解質の室温成形体の圧縮試験

#### 顕微鏡観察による負極複合体での黒鉛の充電状態分布の観察と定量化

リチウムイオン電池の一般的な負極活物質である黒鉛は層間にリチウムが挿入されることで、黒から青、赤、金へ色の変化を示す。黒鉛負極断面に対してオペランド顕微鏡観察を行い、充放電時における黒鉛の色変化をモニタリングし、充電深度の定量的な評価を行った。図3には測定結果の一例を示す。黒鉛負極複合体を電解質側(上側)と中間と集電体側(下側)の三つのエリアに分け、金色の黒鉛を100点、赤色を50点、青色を33点とし、各エリアでの平均点の推移を評価することで画像解析より黒鉛の充電状態の定量化を可能とした。充放電容量の低下と、黒鉛の奥行方向の充電状態の分布、全固体電池の内部抵抗の相関を調べることで、全固体電池の劣化挙動モードの一つを明らかにした。

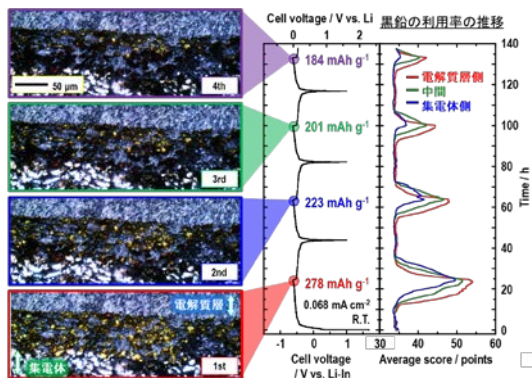


図3 黒鉛を用いた負極複合体の断面の光学顕微鏡動画のキャプチャー、充放電曲線、及び充放電状態を示す平均スコア

#### X線CT測定による全固体電池の構造解析

全固体電池の3次元構造を非破壊で測定する手法の検討を進めた。図4では、本研究課題で作製したX線CT測定用の全固体電池と実験セットアップ、及び得られた3次元像を示している。右図にはリチウムデンドライトによりクラックを生じさせた全固体電池の観察結果を示しており、空隙の分布を3次元的に捉えることが出来ている。本3次元観察手法と電子顕微鏡を用いた断面に対する高分解能な2次元観察を組み合わせることで、全固体電池の短絡要因を特定した。



図4 X線CTを用いた全固体電池の解析例

#### 5. 今後の計画

研究期間後半も電極複合体のダイナミクスに関する研究基盤構築に取り組む。電極複合体のマクロ及びミクロな構造、機械的特性、電気的特性を評価することで、電極複合体の構造と物性の相関を明らかにする基盤を構築する。

#### 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- Operando Confocal Microscopy for Dynamic Changes of  $\text{Li}^+$  Ion Conduction Path in Graphite Electrode Layers of All-Solid-State Batteries, M. Otoyama, H. Kowada, A. Sakuda, M. Tatsumisago, A. Hayashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 900-904 (2020).
- Highly Stable  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$  Interface and Application to Bulk-Type All-Solid-State Lithium Metal Batteries K. Nagao, M. Suyama, A. Kato, C. Hotehama, M. Deguchi, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3042-3048 (2019). 他
- 平成30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門
- 2019年日本化学会賞
- 日本セラミックス協会フェロー

#### 7. ホームページ等

<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html>