

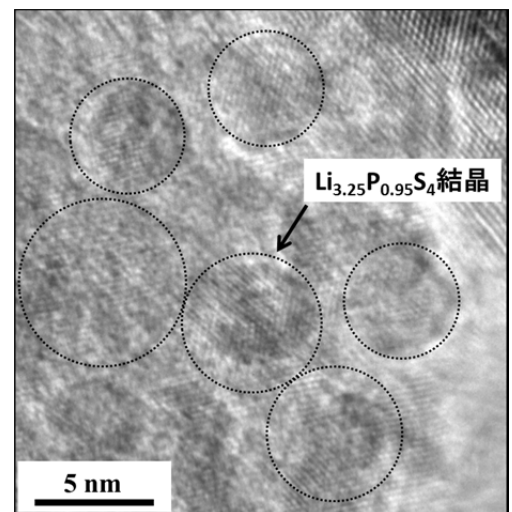
全固体電池実現に向けた研究開発への応用に期待

高イオン伝導度を示すガラス固体電解質の非結晶状態を解明

大阪府立大学（学長：辻 洋）の塚崎裕文 研究員、森 茂生 教授、林 晃敏 教授、辰巳砂 昌弘 教授と、群馬大学（学長：平塚 浩士）の森本 英行 准教授らは、JST（理事長：濱口 道成）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、近年、全固体電池への応用が期待されている固体電解質材料、ガラスおよびガラスセラミックスにおける非結晶状態の直接観察に初めて成功しました。

■研究成果のポイント■

1. これまで均質な非結晶状態と考えられていた固体電解質のガラス状態が、実は大きさ数 nm のナノ結晶を含んだ不均一な状態であることを、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたその場観察^{注1)}によって初めて明らかにしました。
2. 一方、ガラスを結晶化させて得られるガラスセラミックスは、高いイオン伝導度を示すナノ結晶の集合体で特徴づけられることが明らかになりました。
3. 本研究成果は、次世代全固体リチウム電池の実用化に大きく貢献します。



一般的に Li イオン伝導パスとしての役割を担う固体電解質には 2 種類存在します。1 つは非結晶状態で特徴付けられるガラス、もう 1 つは、ガラスを結晶化させて得られるガラスセラミックスです。高いイオン伝導度を示す固体電解質を開発するためには、非結晶状態や非結晶マトリックス中での結晶の形態・つながり方を解明することが極めて重要です。本研究では、硫化物系 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 無機固体電解質に着目し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、ガラス、およびガラスセラミックスの微細構造の直接観察を試みました。さらに、全固体電池における熱的安定性評価に向けた研究の一環として、加熱その場観察によりガラスの結晶化挙動の特徴も明らかにしました。

なお、本研究成果は Scientific Reports 誌にて、日本時間 2017 年 6 月 23 日に掲載される予定です。

【お問い合わせ先】

■研究内容に関すること

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

研究員 塚崎 裕文 E-mail:h-tsukasaki57@mtr.osakafu-u.ac.jp Tel: 072-252-1161

教授 森 茂生 E-mail:mori@mtr.osakafu-u.ac.jp Tel: 072-254-9318

群馬大学 大学院理工学府 環境創生部門 環境エネルギーコース

准教授 森本 英行 E-mail:hmorimoto@gunma-u.ac.jp Tel: 0277-30-1383

■JST 事業に関すること

科学技術振興機構 環境エネルギー研究開発推進部 ALCA グループ

調査役 江森 正憲 E-mail:alca@jst.go.jp Tel: 03-3512-3543

【研究の背景】

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、安全性に課題がありました。そこで、近年では有機溶媒を不燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体電池が注目されています。無機固体電解質の中には電解液に匹敵するイオン伝導率を示すものが存在します。その1つが硫化物系固体電解質です。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示し、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ます。

本研究で着目した硫化物系 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ ガラス電解質は、組成選択の自由度が大きいことに加え、図1に示すように加熱すると結晶化が起これ、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徴があります。このように、ガラスを結晶化させたものを一般的にガラスセラミックスと呼んでいますが、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ません。

【研究内容と成果】

本研究では、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結晶状態、および結晶を含んだ非結晶状態について透過型電子顕微鏡（以下、TEM）を用いたその場観察により調べました。まず、硫化物系電解質は空気に不安定であるため、空気にさらすことなく TEM 観察するための実験環境を整えました。TEM 観察用試料の作製は図2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 ホルダーを用いました。さらに、非結晶・結晶領域の空間分布を可視化するため、暗視野法と呼ばれる TEM 観察方法を確立しました。暗視野法は図3に示すように、まず結晶化により出現した回折スポットを用いて暗視野像を複数枚取得します。すると、結像に使ったスポットに対応した結晶粒が明るいコントラストとして観察されます。そして、取得した像を全て重ね合わせることで、結晶粒の形態やサイズ、非結晶・結晶質領域の空間分布を直接観察することが可能になります。

この観察方法を利用して、 $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックスの微細構造を調べました。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ました。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いました。

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す。大きさ約 5 nm の $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ ナノ結晶が非結晶領域中に存在し、互いに連結している様子を観察します。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を示唆しています。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ました。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す。まず、対応する電子回折図形にはハローパターン^{注2)}が観察されます。これは、平均構造として非結晶状態であることを示唆しています。しかし、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ます。さらに 400 万倍の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 のナノ結晶が非結晶領域中にランダムに分布している様子が観察されます。これらの観察から、ガラス状態は均質な非結晶状態ではなく、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りました。

全固体電池における熱的安定性評価に向けた研究の一環として、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も調べました。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す。室温では非結晶状態を示すハローパターンが観察されます。この状態から加熱すると、約 180 °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します。280 °C の電子回折図形を解析した結果、析出した結晶相は高いイオン伝導度を示す $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ であることが分かりました。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 °C でその場 TEM 観察を行いました。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す。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十 nm の $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 結晶粒が観察されます。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ました。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結晶状態の実態と、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りました。

【今後の展開】

$\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ ガラス電解質は、ガラスセラミックス化させることによりイオン伝導度を大きく向上させることができます。今後は硫化物型全固体電池の実現に向けて、充放電サイクルに伴う電極複合体での構造変化や電極-電解質固体界面付近の微細構造の評価が大きな課題です。今回確立した暗視野法・高分解 TEM 法による観察手法は、電極複合体に対しても有効であると考えています。さらに、本研究では加熱によるその場 TEM 観察でガラスの結晶化挙動が明らかになったので、今後、電極複合体の熱安定性評価にもつながることが期待できます。

【参考図】

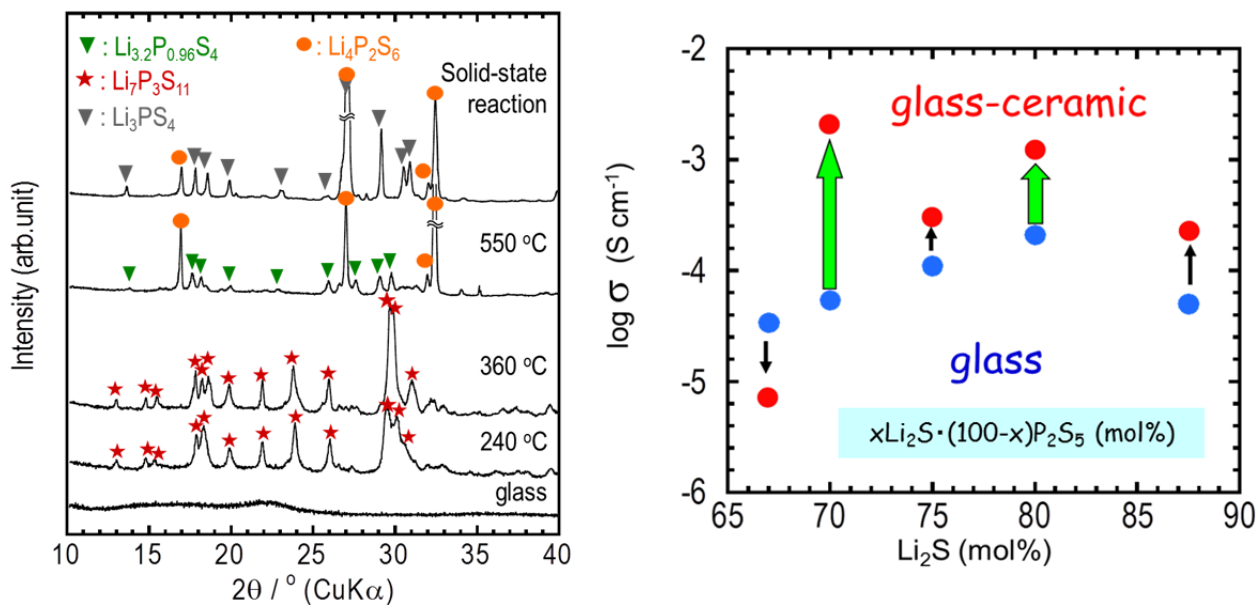


図1. $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス電解質のX線回折プロファイルとイオン伝導度の組成依存性。熱処理条件により析出結晶相が変化。ガラスセラミックス化によるイオン伝導度の向上。



図2. 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

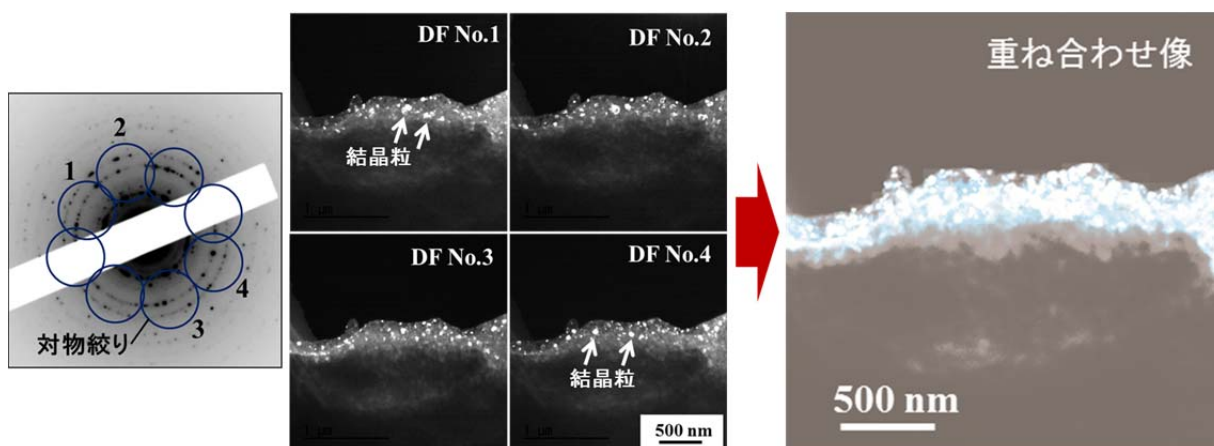


図3. 暗視野法による結晶化領域の可視化
結晶化した領域は明るいコントラストとして観察される。

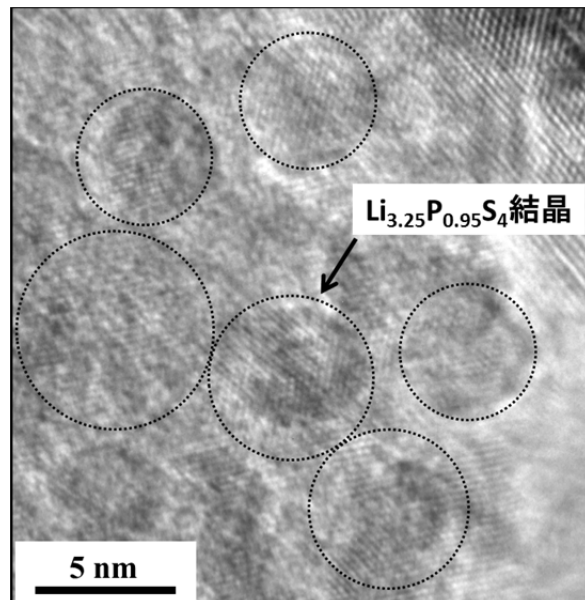


図4. 80Li₂S · 20P₂S₅ ガラスセラミックスの高分解能電子顕微鏡像

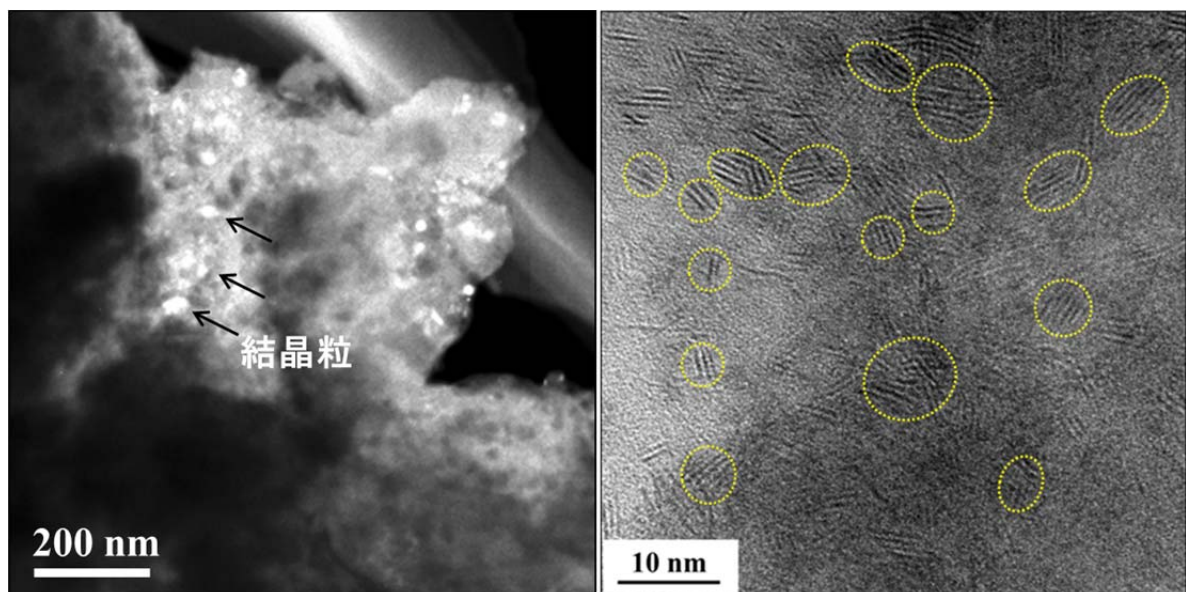


図5. 75Li₂S · 25P₂S₅ ガラス電解質の暗視野像と高分解能電子顕微鏡像

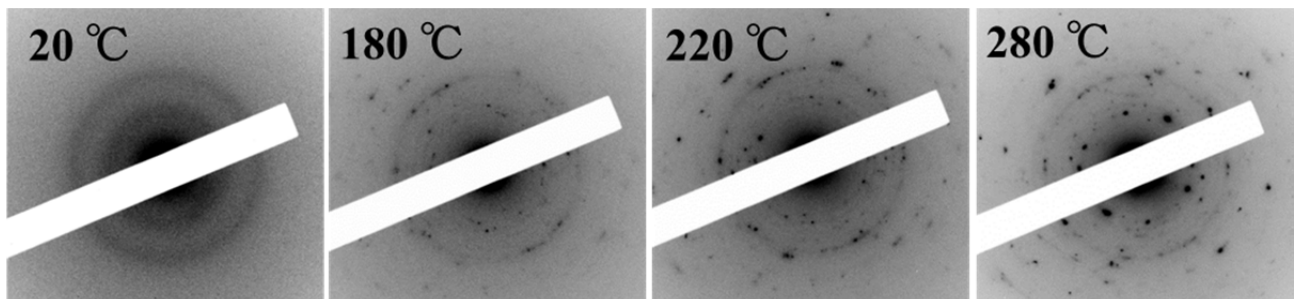


図6. 75Li₂S · 25P₂S₅ ガラス電解質における電子回折図形の温度変化

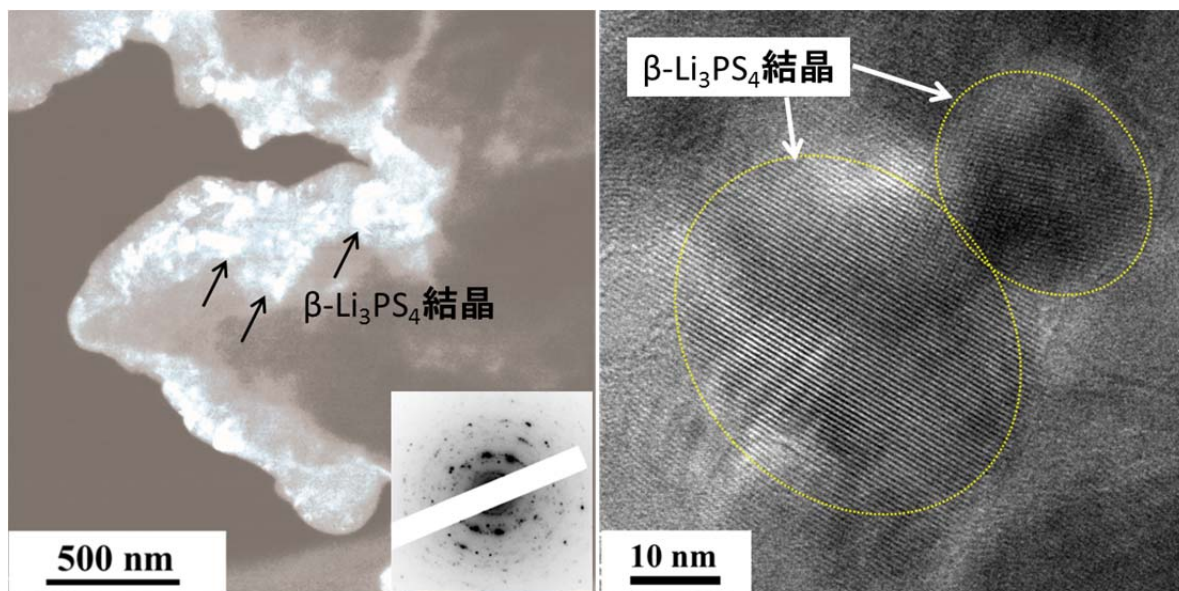


図 7. $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックスの暗視野像と高分解能電子顕微鏡像

【用語解説】

注 1) その場観察

その場観察とは、透過型電子顕微鏡（TEM）鏡体内で試料の微細構造、ならびに相変化や核生成などの過程をリアルタイムで直接観察することを言います。本研究で用いた TEM ホルダーには、不活性ガス雰囲気を保持するだけでなく、温度をリアルタイムに制御できる機能があります。これにより、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ ガラス電解質のナノ構造や結晶化挙動を直接観察することが可能となります。

注 2) ハローパターン

結晶には周期構造が存在するため、電子回折では周期構造に起因する回折スポットが観察されます。一方、ガラスなどの非結晶は、等方的でかつ結晶のような周期構造を持たないため、強度の弱い同心円状の回折パターンが観察され、一般的にハローパターンと呼ばれます。

【発表雑誌】

論文名： Direct observation of a non-crystalline state of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes

（ $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質における非結晶状態の直接観察）

著者：塚崎裕文¹，森茂生¹，森本英行²，林晃敏¹，辰巳砂昌弘¹

（1 大阪府立大学 大学院工学研究科、2 群馬大学 大学院理工学府）

掲載誌：Scientific Reports

公表日時：日本時間 2017 年 6 月 23 日（金）