

複合正極焼結体モデル電池を用いた一括焼結型全固体電池の特性向上因子の検討

福野, 佑斗
九州大学総合理工学府総合理工学専攻材料工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/7236490>

出版情報 : 九州大学, 2023, 修士, 修士
バージョン :
権利関係 :

修士論文

複合正極焼結体モデル電池を用いた
一括焼結型全固体電池の特性向上因子の検討

九州大学 大学院総合理工学府

総合理工学専攻 材料理工学メジャー

機能材料物性学

修士課程 2年 福野 佑斗

受理日 2024年 2月 9日

指導教員 (主) 渡邊 賢

(副) 島江 憲剛

第1章 序章	3
1.1 研究背景	4
1.2 全固体 Li イオン二次電池	6
1.2.1 Li イオン電池の原理	6
1.2.2 全固体 Li イオン二次電池の特徴	7
1.2.3 全固体 Li イオン二次電池の種類	11
1.3 ガーネット型固体電解質を用いた全固体 Li イオン二次電池の現状	13
1.3.1 ガーネット型固体電解質の課題に対する取り組み	13
1.3.2 全固体 Li イオン二次電池の作製プロセスへの取り組み	18
1.4 本研究室におけるこれまでの取り組み	19
1.5 本研究の目的	21
第2章 実験	24
2.1 試薬	25
2.2 試料の作製	25
2.2.1 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ (LLZTB)の合成	25
2.2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ (LNC)の合成	27
2.2.3 複合正極焼結体の作製	29
2.3 焼結体の嵩密度測定	30
2.4 X線回折法による結晶構造解析	30
2.5 焼結体の微細構造観察	30
2.6 セルの作製	30
2.7 セル抵抗の評価	31
2.7.1 原理	32
2.7.2 測定方法	33
2.8 充放電試験	33
2.9 複合正極の酸化反応促進実験	34
第3章 初回充電時の抵抗増大の要因推定	35
3.1 緒言	36
3.2 複合正極焼結体の結晶構造に対するモデル電池としての妥当性	36
3.3 複合正極焼結体の微細構造に対するモデル電池としての妥当性	37
3.4 複合正極焼結体モデル電池を用いた各充電電位におけるセル抵抗値の変化	40
3.5 各充電電位における結晶構造と微細構造の変化	44

3.6 本章のまとめ.....	50
第4章 自己放電の要因推定.....	52
4.1 緒言.....	53
4.2 複合正極焼結体モデル電池を用いた電池保存試験による自己放電の要因推定.....	53
4.3 各充電電位における結晶構造への影響.....	54
4.4 各充電電位における自己放電挙動への影響.....	55
4.5 各充電電位における充電後の Ar 中熱処理による結晶構造への影響.....	57
4.6 Ar 中熱処理時間と結晶構造の変化.....	61
4.7 Ar 中熱処理によるセル抵抗および自己放電挙動への影響.....	64
4.8 Ar 中熱処理による充電後の結晶構造への影響.....	67
4.9 本章のまとめ.....	69
第5章 総括.....	70
5.1 本研究の総括.....	71
5.2 今後の展望.....	72
参考文献.....	73
謝辞.....	76

第 1 章

序章

1.1 研究背景

世界の平均気温は 2020 年時点で、19 世紀に比べ約 1.1°C 上昇したと報告されており、日本では 2023 年の日本の平均気温の基準値(1991–2020 年の 30 年平均値)からの偏差が 1.34°C で 1898 年の統計開始以降、2020 年を上回り最も高い値を示しており⁽¹⁾、この状況が続けば、さらなる気温上昇が予測される。

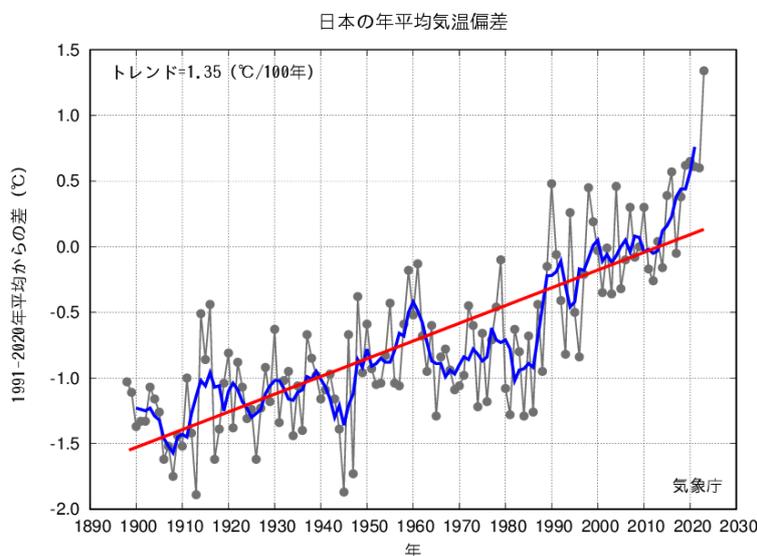


図 1.1 日本の年平均気温偏差⁽¹⁾

近年では、世界中で様々な気象災害が発生している。個々の気象災害と気候変動問題との関係を明らかにすることは容易でないが、気候変動に伴い豪雨や干ばつ、山火事などの気象災害のリスクが更に高まることが予測されている。気候変動の原因として、温室効果ガスが挙げられ、世界では、この気候変動の解決に向け、温室効果ガスの排出量と吸収量を均衡させることを意味する「カーボンニュートラル」を目指している^(2,3)。温室効果ガスは経済活動や日常生活に伴い排出される。国立研究開発法人国立環境研究所による日本の温室効果ガス排出量データの CO₂ の部門別排出量のシェアによると、電気・熱配分後では、産業部門が最も高い 35.1%を示しており、また、運輸部門でも 17.4%と高い割合を示している⁽⁴⁾。また、エネルギー転換部門の約 9 割が電力により排出されている⁽⁵⁾。したがって、これらの部門でのカーボンニュートラル化が必須である。カーボンニュートラルに向け、運輸部門ではガソリン自動車から電気自動車へのシフト(EV 化)を、エネルギー転換部門では火力発電から再生可能エネルギーへの転換を目指し、各部門で努力が続けられている。しかし、再生可能エネルギーでは、電力を安定に供給することが難しいという課題が存在する。そこで、IT を活用し電力供給を自動制御し、需要と供給のバランスを整える電力ネットワーク技術である「スマートグリッド」に注目が集まっている。

そして、EV化やスマートグリッドに向けての重要な技術として「二次電池」に注目が集まり、より高性能な二次電池の研究・開発に期待が集まっている。

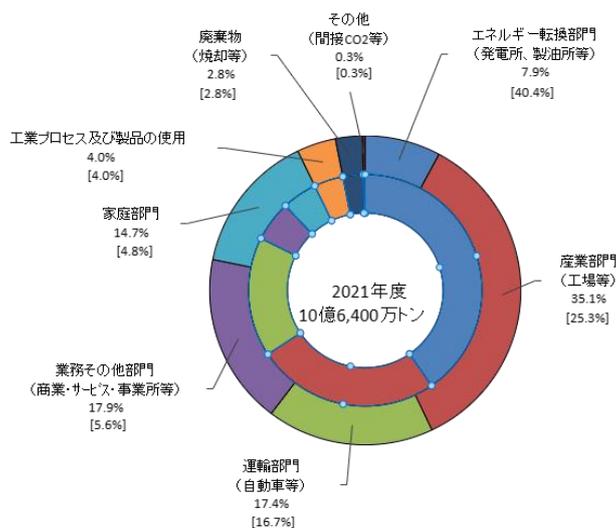


図 1.2 2020 年度 CO₂ の部門別排出量のシェア⁽⁴⁾

ここで、二次電池について述べる。二次電池とは、放出したエネルギーを充電により再び使用することが可能となる電池のことである。二次電池には、鉛蓄電池やニッケル水素電池、リチウムイオン電池などが挙げられ、起電力やエネルギー密度の高さの観点から、特にリチウムイオン電池が注目されている(表 1.1 参照⁽⁶⁾)。

表 1.1 各種二次電池の平均起電力と理論エネルギー密度⁽⁶⁾

電池	反応に関与する物質 (負極/正極/その他)	電荷授受数 (n)	平均起電力 (V)	重量エネルギー 密度(Wh kg ⁻¹)
鉛蓄電池	Pb/PbO ₂ /2H ₂ SO ₄	2	2.0	167
ニッケル カドミウム電池	Cd/2NiOOH/2H ₂ O	2	1.3	210
ニッケル 水素電池	LaNi ₅ H ₆ /6NiOOH	6	1.3	211
リチウムイオン 電池	C ₆ /Li _x CoO ₂	1	3.9	369(0.4<x<1)
	C ₆ /LiFePO ₄	1	3.4	396

現行の二次電池は、有機溶媒電解質を使用したリチウムイオン電池が多く販売されている。次の節で詳しく述べるが、有機溶媒電解質を使用することによって、発火や凍結などの様々な問題が発生しており、二次電池の普及のためには、これらの問題を解決する必要がある。これらの問題を解決する方法とし

て、電解質を固体にした全固体電池が提案され、今後の電池のシェアの多くの割合を占めると予想されている⁽⁷⁾。しかし、次節で詳しく述べるが、全固体電池にもサイクル特性の悪さや製造プロセスなど様々な問題が存在し、これらを解決したとき、はじめて全固体電池が普及するであろう。

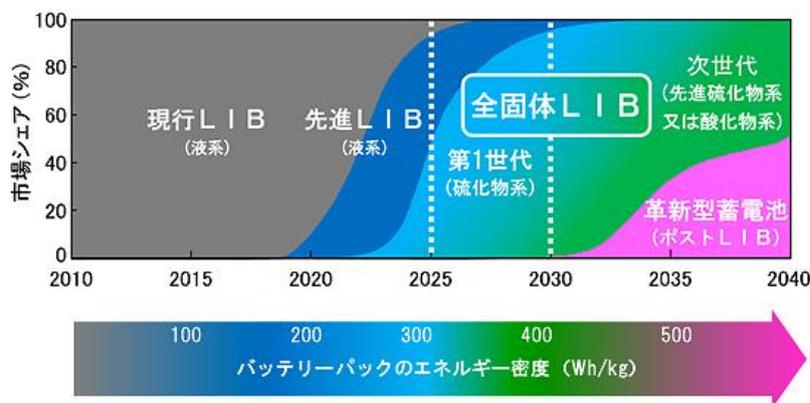


図 1.3 EV 用バッテリーの技術シフトの想定⁽⁷⁾

全固体電池は、主に硫化物系と酸化物系が挙げられるが、本研究では、特に酸化物系の全固体電池に注目して調査を行った。本章では、Li イオン二次電池及び全固体電池の特徴と課題、製造プロセスを概説するとともに、本研究で着目する一括焼結型全固体電池の現状について言及し、本研究の目的について述べる。

1.2 全固体 Li イオン二次電池

1.2.1 Li イオン電池の原理

基本的な Li イオン電池は、負極の活物質に炭素(C: グラファイト)、正極の活物質にコバルト酸リチウム(LiCoO₂, 以降 LCO と呼ぶ)、その間にイオン伝導溶媒にリチウムイオン伝導性の有機溶媒電解質(リチウム塩 LiX を極性有機溶媒に溶かした溶液)、セパレーター、集電体で構成される⁽⁶⁾。

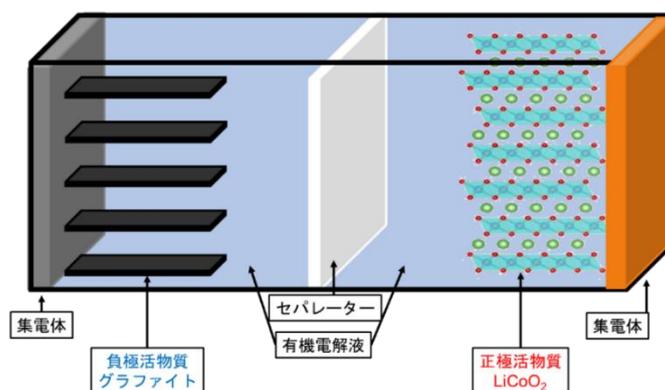
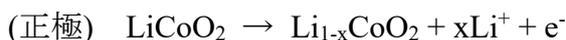


図 1.4 基本的な Li イオン電池の構成

リチウムイオン電池は、リチウムイオンの吸蔵・脱離(インターカレーション)による酸化還元反応で充放電を行う。充電を行うと、正極活物質からリチウムイオンが脱離し(酸化反応)、負極活物質に吸蔵される(還元反応)。正極で放出された電子は、外部回路を通過して負極へと移動し、負極活物質に受け取られることでリチウムイオンが吸蔵される⁽⁸⁾。

それぞれの電極における反応は、

充電時



放電時は、上記の反応の逆反応が進行する。

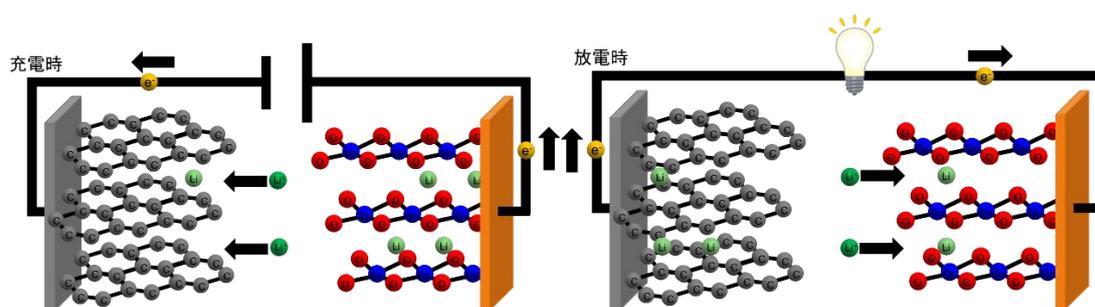


図 1.5 Li イオン電池の充放電時の原理

現在、電池の市場シェアの多くを占める有機溶媒電解質を用いた Li イオン二次電池は、電解質に有機溶媒を使用しているために様々な課題がある。まず一つ目は、電解質が可燃性であるために発火の恐れがある。二つ目は、電解質が液体であるために密閉容器が必要となり、電池の小型化や薄型化が困難であり、また、電解質が漏洩してしまう恐れがある。三つ目は、電解質が凍結する低温では電池が動作しなくなるなどの動作温度に制限があることである。四つ目は、有機溶媒電解質の電位窓が小さいために電解液が分解したり、リチウムイオン以外に陰イオンや溶媒も移動してしまうために副反応(電池反応以外の反応)が起こったりし、寿命が短くなってしまふことである。これらの問題を解決する一つの方法として、電解質に不燃性のセラミックスを用いた「全固体電池」が挙げられる。全固体電池の概要や特徴については、次の項で詳しく述べる。

1.2.2 全固体 Li イオン二次電池の特徴

現在の電池の市場シェアの多くを占める有機溶媒電解質を用いた Li イオン二次電池は、1.2.1 の項で述べたような課題を抱えている。それらの課題の要因は、電解質に有機溶媒電解質を使用していることにある。そこで、電解質に有機溶媒電解質を用いず、電池を構成するすべての部材が固体である電池「全固体電池」

が注目を集めている。

電解質を有機溶媒電解質から固体材料にすることによって得られるメリットについて述べる。このメリットとして、高い安全性、長寿命、高エネルギー密度、高い出力特性の4つが挙げられる⁽²⁷⁾。一つずつ詳しく述べる。

一つ目は、「高い安全性」についてである。リチウムイオン二次電池の魅力の一つに起電力の高さがある。しかし、起電力が高いことで問題となることがある。リチウムイオン二次電池の起電力は、水の分解電圧(1.23 V)をはるかに超えるものであるため、他の二次電池のように水溶液を電解質として用いることができない。そこで現在では、支持塩をイオン解離させるための溶媒にエステルやエーテルなどの有機溶媒を用いた電解質を使用している。しかし、これらの電解質は、可燃性の物質であるため、安全性に大きな問題を抱える。また、今後、車載用や定置用などでの使用が多くなる中で、電池の大型化が求められる。大型化が進むと、可燃性の電解質の量が増大するとともに、放熱が悪化するために電池内の温度が上昇しやすくなるなどと安全性の課題がさらに深刻になる。また、今後は、よりエネルギー密度が高い電池が求められ、負極に金属 Li を用いる取り組みが進められている。しかし、金属 Li は、充放電を繰り返すことで、Li 表面に突起状に成長(デンドライト成長)する。したがって、充放電を繰り返すうちに Li が正極に向かって成長し、やがて接触し、短絡を引き起こす。短絡により、正極・負極間で大電流が流れ、ジュール熱が発生する。有機溶媒電解質の引火点は、60~90°Cの範囲であるため、高温下に置かれると発火する。そのため、現在、金属 Li 負極は、一次電池に使用されるのみである⁽⁹⁾。そこで、不燃性であり、また、金属 Li に比べ十分に堅い材料である無機固体電解質を使用することにより、この問題を解決しようと研究・開発が行われている。不燃性の電解質としてセラミックの電解質が期待されている。

二つ目は「長寿命」についてである。通常、電池内部では本来の電池反応以外の反応がいくらか起こる。本来の電池反応以外の反応を副反応と呼ぶが、これらは、電池の性能低下を引き起こす。電池の性能低下の要因となる副反応は様々あるが、代表的なものとして電解質の分解がある。リチウムイオン二次電池の電圧に耐えることができる電解質として有機溶媒電解質は採用されたが、リチウムイオン二次電池の作動電位範囲では安定しているとは言い難く、正極表面での電解質の酸化分解反応や負極表面での還元分解反応が起こり、その結果、電池の性能が徐々に低下してしまう。また、リチウムイオン電池の電池動作のために移動しなければならないイオンは、リチウムイオンのみである。しかし、液体電解質中では、リチウムイオン以外に陰イオンや支持塩をイオンに解離するための溶媒分子が移動する。これらが、移動し電極表面に到達したときに電荷移動を起こすとそれが一つの電気化学的分解反応となってしまう。これらの点において、

継続的な電気化学的分解反応を受けにくく、単一イオン伝導体である固体電解質を採用することで、全固体電池は有機溶媒電解質を用いた電池に比べ極めて長寿命な電池になると期待されている。

三つ目は「高エネルギー密度」についてである。電池においてエネルギーを蓄える材料は電極活物質であり、電解質は、正負極間の電気のやり取りをイオンにより行うだけである。電池の理論エネルギー密度は電極活物質により決定されるものである。しかし、実際のエネルギー密度は、電極活物質以外の部材(集電体や電池容器など)が存在するために、理論エネルギー密度に比べ低くなる。電解質を固体化することにより、これらの電気を蓄えない部材の重量や体積を低減することができるといわれている。また、上記の安全性で述べた電池の大型化により放熱が悪くなり、電池内部の温度が上昇しやすくなるという課題がある。これに対し、通常では冷却機構を設けるが、固体電解質は有機溶媒電解質に比べ、耐熱性が高いため、冷却機構が必要とならず、冷却機構分の重量や体積を低減させることが可能であると考えられている。さらに、特に大型電池において、エネルギー密度向上に対する全固体化の効果が高いといわれているものにバイポーラ構造⁽¹⁰⁾が挙げられる(図 1.6 を参照)。車載用の電池パックは、数百 V の電圧を発生させる必要がある。この電圧を満たすためには、数十セルを直列に接続する必要があり、有機溶媒電解質の場合、電池容器も同数必要となる。それに対し、全固体電池では、集電体の表面に正極層と負極層を形成したバイポーラ電極と固体電解質の薄層を交互に積層し、単一の電池容器に収納することが可能であり、電池容器が占める体積や重量を低減することが可能とされている。これらの高エネルギー密度化の可能性は、電解質を固体化することにより、電池のエネルギー密度を電極活物質より算出される理論エネルギー密度に近づけることにより、エネルギー密度の向上を目指すものである。一方で、全固体電池においては、より高い理論エネルギー密度を有する正負極活物質を採用し、理論エネルギー密度自体を向上させることも可能である。電池が発生するエネルギー(U)は、放電電圧(V(q))を放電電気量(q)で積分した値であり、放電全電気量(Q)と電池の放電平均電圧(\bar{V})の積の形で与えられる。

$$U = \int V(q) dq = Q\bar{V}$$

したがって、よりエネルギー密度を高めるためには、より多くの電気量を蓄えることのできる活物質、または、より高い起電力を発生することが可能な活物質同士の組み合わせを採用すればよい。例えば、現在多く使用されているリチウムイオン二次電池では、負極にグラファイトが使用されている。ここで、グラファイトに比べ、理論容量が一桁大きく、酸化還元電位がさらに低い金属 Li を用いることで、よりエネルギー密度を高めた二次電池を作製することができる⁽⁹⁾。安全

性でも述べたが、より堅い材料である無機固体電解質を用いることでLiのデンドライト成長防止が期待されるため、金属Liを採用できる全固体電池は、高エネルギー密度化に期待がされる。

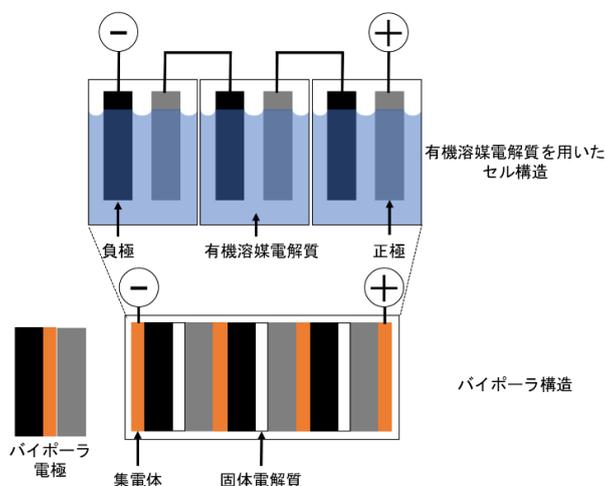


図 1.6 固体電解質を用いたバイポーラ構造⁽¹⁰⁾

四つ目は「高い出力特性」についてである。有機溶媒電解質中において、リチウムイオンとともに陰イオンも移動する。そのため、電池の作動中に濃度分極が生じやすく、大電流での駆動時にはリチウムイオンの濃度低下が生じ、電池反応速度の低下を引き起こす。また、有機溶媒電解質中においてリチウムイオンに溶媒分子が配位した状態をとる。一方、層状構造を持つ電極活物質のLCOや黒鉛は、電池の充放電は、リチウムイオンをこれらの層状構造化合物の層間に挿入・脱離することで行われる。しかし、リチウムイオンが溶媒和した状態では、嵩高く、電極活物質の層間に入ることができないために、脱溶媒和過程が必要となる。有機溶媒電解質を用いた電池では、この脱溶媒和のエネルギーが高く、電極反応速度を決める支配因子となる。これらの点において、移動するイオンがリチウムイオンのみであり、かつ、負電荷が骨格に固定されているために電気的な中性条件を満たすためにリチウムイオンの濃度変化が起こりづらく、脱溶媒和過程が存在しない固体電解質を用いた全固体電池のほうが、有機溶媒電解質を用いた電池よりも、高い出力特性を示す能力を秘めている。

以上のメリットより、全固体電池は注目され、研究・開発が盛んに行われている。そこで、次の項で、全固体電池の種類と現状について詳しく述べる。

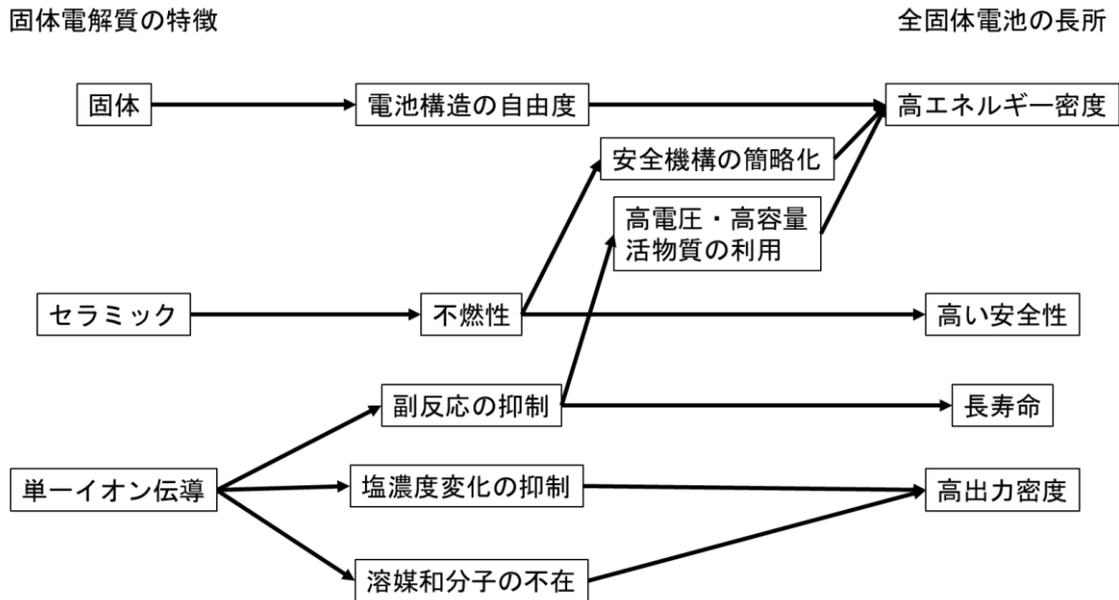


図 1.7 固体電解質の特徴と全固体電池の長所のまとめ⁽²⁷⁾

1.2.3 全固体 Li イオン二次電池の種類

全固体電池の実用化に向けて、鍵となる材料は固体電解質である。固体電解質には、実用化に向け、高いリチウムイオン伝導性、負極と正極に対して酸化還元分解を起こさない広い電位窓、クラックを低減するための十分に高い弾性率と降伏強度、リチウムデンドライトの形成と浸透に対する高い耐性、低い界面抵抗、両電極との良好な接着性などが求められる⁽¹²⁾。そこで現在、全固体電池研究で最も注目されている固体電解質材料は、硫化物系、酸化物系の2つである。これらに対し、それぞれの特徴と課題を詳しく述べる。

一つ目は、硫化物系である。硫化物系は、有機溶媒電解質と同等かそれ以上のリチウムイオン伝導性を持つ。また、柔らかいため、活物質との界面接触が良好であり、充放電サイクル中のクラックやポアの形成をある程度補償することが可能である。また、機械的プロセスが簡略化され、冷間プレスや高圧カレンダー加工も可能である。そして、低い粒界抵抗と良好な界面接触が達成可能であり、リチウムデンドライト形成防止にも役立つ。そのため、現在最も有用な電解質であると考えられている。しかしながら、通常、金属リチウムや正極活物質に対する界面の安定性の低さと電位窓が狭いことが課題である。これに対して、コーティングやドーピング、人工的な固体電解質界面(SEI)の取り組みが行われている。また、水分や大気に対して不安定であり、有毒な H_2S や SO_2 ガスが放出される可能性があり、固体電解質の大規模な製造と適切な取り扱いを困難にする。現在、有望とされる材料として、Li 系アルジロダイト $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^(51, 52) と $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)^(53, 54) が挙げられる。 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 、特に $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ は、高いリチ

ウムイオン伝導性(12 mS cm^{-1})⁽¹¹⁾、コスト効率の良い製造、適切なコーティングによる金属リチウムや正極活物質に対する潜在的な適合性の観点より、最も有望な材料であるといわれている。また、LGPS、特に $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ は、硫化物系で発見された中で最も高いリチウムイオン伝導性⁽¹²⁾を示すが、電位窓が狭いことや Ge が実用化には高価すぎるものが課題である。これらに対する戦略を追求することにより、電解質としての応用が可能であると考えられる。

二つ目は、酸化物系である。ほとんどの酸化物系は、機械的安定性、熱安定性、広い電位窓という特徴を持っている。そのため、充放電サイクル中の分解反応の抑制と高電圧での応用が期待されている。また、水分や大気に対して化学的安定性を示すため、製造コストを減少させることも期待される。そして、金属リチウムに対しても電気化学的安定性を示し、リチウムデンドライトの形成を抑制することができる。しかしながら、酸化物系は、剛性であり、脆いために十分な界面接触を確保するためには、大きなスタック圧力または高度な戦略が必要となる。また、機械的特性のために、ベンディングやロールプロセスが難しい。また、有効なリチウムイオン伝導性を得るためには、焼結プロセスが必要であり、そのため、コスト効率が悪く、高温で不安定となる正極活物質との共加工も課題となっている。そして、室温でのリチウムイオン伝導性が低いために、電解質ではなくセパレーターとしての利用が考えられている。現在、有望とされる材料として、ガーネット型酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)^(55, 56)や NASICON 型酸化物の $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP, A = Al または様々な金属)と $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)が挙げられる⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾。ほとんどのガーネット型酸化物は、金属リチウムに対する電気化学的安定性が高いため、金属リチウムを用いることによる高エネルギー全固体電池に適合するセパレーターになると考えられている。現在、最もリチウムイオン伝導性が高い材料として、 $\text{Li}_{6.65}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.90}\text{Sc}_{0.10}\text{O}_{12}$ があり、 1.8 mS cm^{-1} である⁽¹³⁾。また、LATP や LAGP は、ガーネット型酸化物同様全固体電池での応用に有益な特性を示すが、金属リチウムに対して不安定である。現在、最もリチウムイオン伝導性が高い材料として、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ があり、 6.65 mS cm^{-1} である⁽¹⁴⁾。以上のことから、酸化物系固体電解質が全固体電池の市場で多くを占める可能性は低い、機械的に安定であり、耐熱性が必要とされるニッチな市場では必要とされ、その他の固体電解質や有機溶媒電解質との組み合わせにより、酸化物系固体電解質を用いた全固体電池の市場への需要も増える可能性がある。

本研究では、水分や大気に対して化学的安定性を示し、安全性が高いことより、酸化物系固体電解質に注目する。また、高い Li イオン伝導性と Li 金属に対する化学的安定性の高さより、ガーネット型固体電解質 LLZ に注目する。次の節で、ガーネット型酸化物についての現状について詳しく述べる。

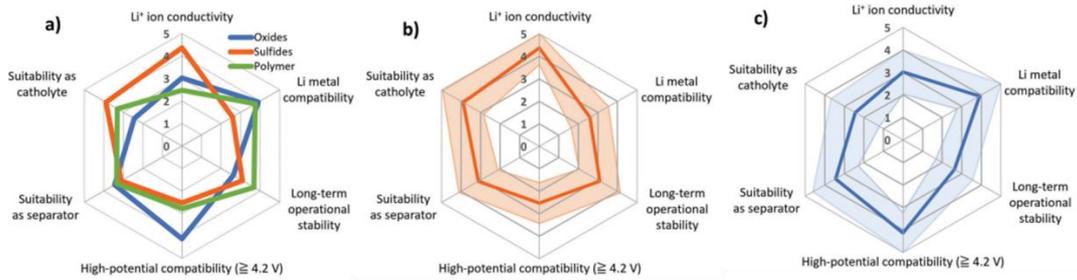


図 1.8 硫化物系と酸化物系における固体電解質に求められる条件に対する評価⁽¹²⁾

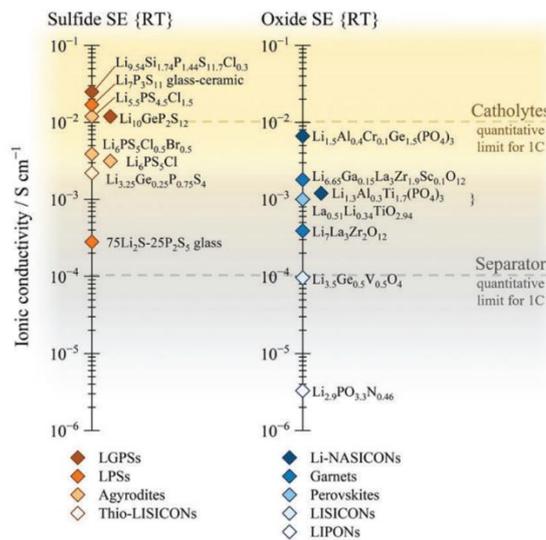


図 1.9 硫化物系と酸化物系の各材料におけるイオン伝導度のまとめ⁽¹²⁾

1.3 ガーネット型固体電解質を用いた全固体 Li イオン二次電池の現状

1.3.1 ガーネット型固体電解質の課題に対する取り組み

1.2.3 の項で、LLZ は酸化物系固体電解質の中でも高い Li イオン伝導性と Li 金属に対する電気化学的安定性の高さを持っているため、全固体電池への応用が期待されていることを述べた。しかし、いくつかの課題があり、それらが全固体電池への応用を阻害している。LLZ の課題は、①低い Li イオン伝導性、②高い焼結温度、③高い粒界抵抗が挙げられる。この節ではまず初めに、LLZ の基本的な情報を述べ、その後、①～③についての課題に対する取り組みについて述べる。

LLZ は、厚いペレットの状態、室温において $2.44 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と高い Li イオン伝導性を有するが⁽¹⁵⁾、硫化物系と比較すると一桁以上低い。そのため、全固体電池に採用するためには、さらなる Li イオン伝導性の向上が必要不可欠である。まずは、LLZ が取る 3 つの相とともに、その中でも立方晶構造を持つ LLZ

の結晶構造について述べる。

LLZ は熱力学的に、低温立方晶、低温正方晶、高温立方晶の 3 つの相を持つことが確認されている。低温立方晶 LLZ は、Toda らによって、大気下 450°C で 20 時間焼結を行うことにより作製し、Li イオン伝導度は $1.3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であったと報告している⁽¹⁶⁾。また、低温正方晶 LLZ は、Awaka らによって、1000°C で 4 時間焼結を行うことにより作製し、バルク Li イオン伝導度が $1.63 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 、粒界 Li イオン伝導度が $5.59 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であったと報告している⁽¹⁷⁾。最後に、高温立方晶 LLZ は、Murugan らによって、1230°C で 3 6 時間を行うことにより作製し、総 Li イオン伝導度が 25°C で $2.44 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であったことを報告した⁽¹⁵⁾。以上のことから、高温立方晶 LLZ のみが高い Li イオン伝導性を示すことがわかる。高温立方晶 LLZ の結晶構造について、図 1.10 に示す。高温立方晶 LLZ が高い Li イオン伝導性を示す理由は、Li 同士の距離が短く、無秩序な Li イオン 3 次元ネットワークが形成されているためだとされる⁽¹⁸⁾。

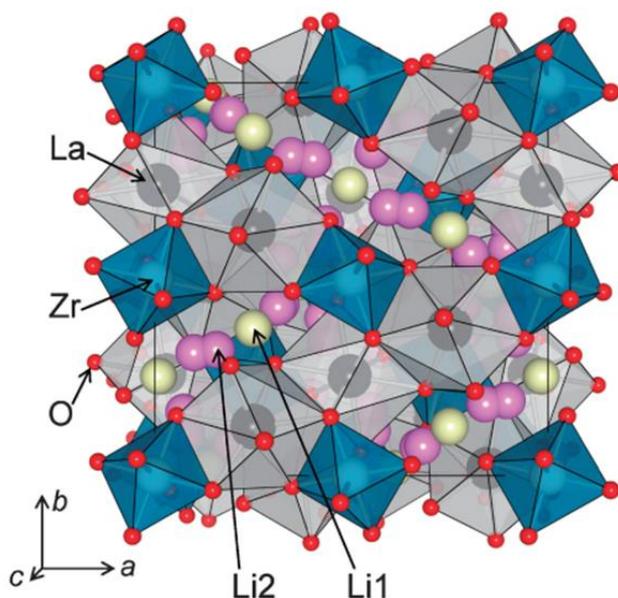


図 1.10 高温立方晶 LLZ の結晶構造⁽¹⁸⁾

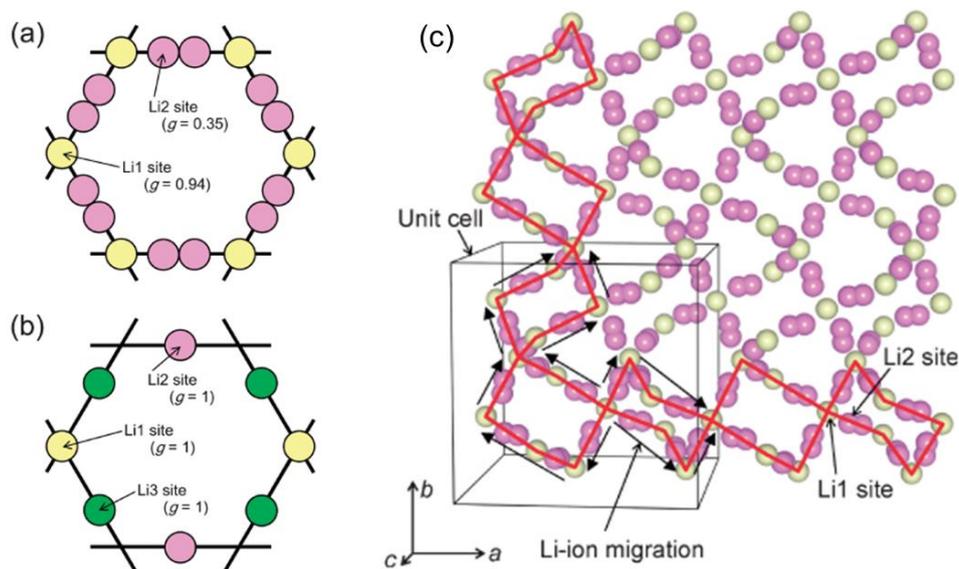
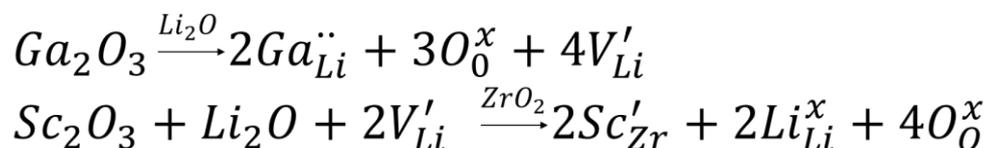


図 1.11 LLZ の立方晶(a)と正方晶(b)の Li 原子配列および立方晶 LLZ の Li 原子配列の 3 次元ネットワーク構造について⁽¹⁸⁾

しかし、高温立方晶 LLZ は、室温で不安定である。そこで、高温立方晶 LLZ を室温で安定化させるために、他元素置換の取り組みが行われている。これは、LLZ の課題①他元素置換による伝導性の向上にもつながる。そこでまず初めに、LLZ の課題①低い Li イオン伝導性への取り組みについて述べる。

「低い Li イオン伝導性への取り組み」として、他元素置換が挙げられる。他元素置換による高温立方晶 LLZ の安定化への取り組みは、Murgan らによって発見された LLZ が高温立方晶構造を持っていたことから始まる。Murgan らの発見した LLZ は、焼成時に Al_2O_3 のつぼを用いており、これから Al が拡散し、LLZ に置換固溶したため、高温立方晶構造が室温で安定したことがわかった。これは、Al のイオン半径と配位数の観点より Li サイトに置換されるが、 Li^+ サイトに Al^{3+} が置換されると、電気的中性を保持するために、1 mol の Al^{3+} に対し、2 mol の Li 空孔が生成する。Li が 7 付近の組成では、隣接する Li が多く、Li-Li 間の静電反発エネルギーを緩和させるために Li-Li 間の距離を十分とろうとし、結果的に正方晶へと変化する。そこで、 Al^{3+} を置換することにより構造内の Li 量が減り、Li-Li 間の静電反発エネルギーが緩和され、正方晶から立方晶へと変化したと考えられる⁽¹⁹⁾。また、Zeier らによって、ガーネット相における Li 含有量が 6.5 付近で、室温において高い Li イオン伝導性が得られることが報告されている⁽²⁰⁾。これらのことを踏まえ、最近では、 $\text{Li}_{6.65}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.90}\text{Sc}_{0.12}\text{O}_{12}$ の組成で、 1.8 mS cm^{-1} の高い Li イオン伝導性が報告されている。Li⁺ サイトへの Ga^{3+} を置換することにより、Li 空孔が生成し、 Zr^{4+}

サイトに Sc^{3+} を置換することで、Li イオン濃度を増大させることができる。これらの置換についてクレガービנקの式を示す⁽¹³⁾。



Ga と Sc の置換量を制御することにより、ガーネット相における Li 含有量を制御でき、その結果、高い Li イオン伝導性を得ることができたと考えられる。このように、他元素置換による Li イオン伝導性の向上への取り組みが行われている。

次に、LLZ の課題②高い焼結温度への取り組みについてである。LLZ の焼結低減のために、主に焼結助剤の使用、他元素置換などが挙げられる。ここでは、まず初めに焼結温度を低減させる必要がある理由を述べ、その後、焼結温度低減のために用いられる方法である焼結助剤の使用と他元素置換について述べる。焼結温度の低減が必要な理由は、電極活物質と一括焼結を行う際に、電極活物質と LLZ が反応し、高抵抗な反応相を形成してしまうためである。Wakasugi らは、正極活物質の種類によるが、正極活物質である LCO と LLZ を混合させ 800°C で焼結を行った場合、LCO と LLZ が反応しないことを報告している⁽²¹⁾。したがって、一括焼結を行うためには LLZ の焼結温度を 800°C まで低減させる必要がある。しかし、LLZ の焼結温度は 1000°C 以上必要であり、800°C まで焼結温度を低減するために、様々な取り組みが行われている。その取り組みの一つとして、焼結助剤の添加が挙げられる。LLZ 系の場合は、主に Li イオン伝導性を有する低融点物質が用いられる。主な焼結助剤として、 LiOH ⁽²²⁾ や Li_2O ⁽²³⁾、 Li_3BO_3 ⁽²⁴⁾、 LiBO_2 ⁽²⁴⁾ などが挙げられる。Takano らは、Al 置換 LLZ と Li_3BO_3 を混合することで、900°C で 10 時間焼結を行うことにより、総 Li イオン伝導度 $1.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であったことを報告した⁽²⁴⁾。しかし、高い Li イオン伝導度を実現するためには、長時間の焼結が必要である。これは、工業的なプロセスの面から、長時間の焼結はコストの関係により好ましくない。また、一括焼結の場合、異相界面では、焼結時間は、物質輸送の拡散に影響を与え、界面への高抵抗な反応相の形成を引き起こす可能性がある。そのため、より短時間での焼結が求められている。焼結温度低減への取り組みのもう一つとして、LLZ への他元素置換が挙げられる。Matsuda らは、Al や Ga を置換した LLZ を用いることで、LLZ の焼結温度が低減されたことを報告した。焼結温度が低減された理由は、Li と置換した元素の複合酸化物が焼結初期段階で、液相を形成し、その液相を介し、焼結が進行し、最終的には LLZ 内に固溶するという焼結プロセスのためだと提案した⁽²⁵⁾。したがって、より融点の低い複合酸化物を形成する元素を用いることで、より低温で

の焼結を可能にする LLZ を作製することが可能になるだろう。

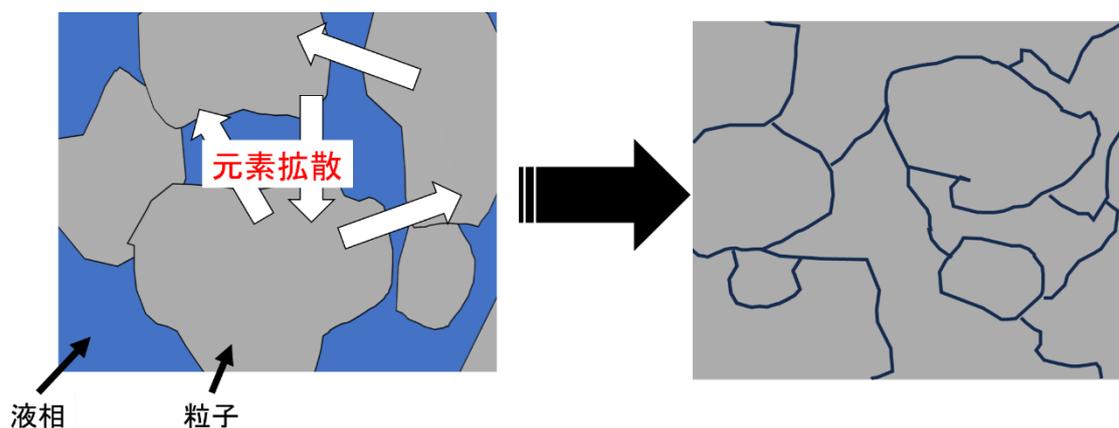


図 1.12 焼結機構のモデル図

次に、LLZ の課題③高い粒界抵抗についてである。冷間焼結を行った固体電解質では、界面でのアモルファス相の形成や液相成分の凝集などにより、粒界抵抗が高いと考えられている。そこで Tashiro は、 $\text{Li}_{6.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.6}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ を用い、焼結後に再結晶化処理を行うことで、粒界抵抗が減少し、総 Li イオン伝導度が向上したことを報告している。これは、アニール処理前に LLZ の界面に存在していた Bi のアモルファス相が再結晶化処理により、Bi のアモルファス相が再結晶化されているためだと推察している⁽²⁶⁾。以上のことより、高抵抗な相であるアモルファス相は、アニール処理によって再結晶化させることにより、Li イオン伝導性を改善することが可能である。

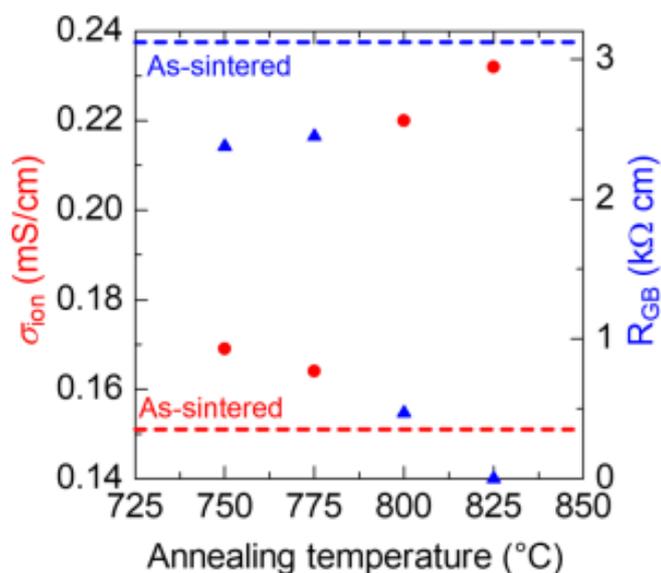


図 1.13 アニール処理温度とイオン伝導度と粒界抵抗の関係

1.3.2 全固体 Li イオン二次電池の作製プロセスへの取り組み

1.3.1 の項では、ガーネット型酸化物系固体電解質のみに注目し、全固体電池への実用化に向けた取り組みについて述べた。この項では、ガーネット型酸化物系固体電解質を用いた全固体電池を作製する際の課題とそれらに対する取り組みについて述べる。一つ目の課題は、粒子同士の接合が難しい点である。ガーネット型酸化物系固体電解質を用いた全固体電池では、硫化物系に比べ硬い材料が固体電解質で使用されているため、室温でのプレス成型のみで粒子間を接合することができない。粒子間を接合する一般的な方法として焼結法が用いられる。しかし、多くの場合、酸化物系固体電解質の粒界抵抗は、バルク抵抗に比べ、非常に高いものである。そこで、焼結温度を高めることで、粒界抵抗の低減を行うことが代表的な方法である。しかし、全固体電池の場合、接合すべき材料は固体電解質だけではなく、活物質と固体電解質の接合も必要となる。1.3.1 の項でも述べたが、固体電解質と活物質が接触した状態で高温焼結を行うと、反応し、界面に高抵抗な不純物相を形成させる⁽²⁷⁾。以上のことから、固体電解質の焼結温度の低減と固体電解質と活物質の接合を良好にし、反応させない方法が必要となる。固体電解質の焼結温度低減については、1.3.1 の項で述べた。固体電解質と活物質の接合を良好にし、反応させないための解決策の一つとして焼結プロセスに注目が集まっている。ここでは、焼結プロセスについて、ホットプレス、放電プラズマ焼結法、一括焼結法を挙げ、これらの詳細な情報とともに、これらを用いた全固体電池の現状について述べる。

まず初めに、ホットプレス法についてである。ホットプレス法は、加圧用金型に粉末または成型試料を入れ、所定の焼結温度で加圧しながら焼結を行う方法である。ホットプレスの利点は、難焼結性の試料を焼結することができる、比較的低い温度・短時間で高密度の焼結体が得られる、寸法精度が良いなどが挙げられる⁽²⁸⁾。また、粉末の焼結は粒成長を伴いながら進行するため、粒成長が先行すれば緻密化は減速し、最終段階での気孔が残留してしまうが、ホットプレスはこれを補完するための有効な方法である⁽²⁹⁾。しかし、連続的な焼結が難しく、金型の材質・形状・大きさが限られ、雰囲気調節・圧力に限界があるなどの欠点がある。ホットプレス法による全固体電池の作製は、Ohta らが、固体電解質にプロトン交換した $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZ-H) と Li の供給源である $\text{LiNO}_3 + \text{LiOH}$ の混合物、正極電極に $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ と LLZ-H, Li 供給源の混合物を用い、 Li^+ と H^+ のイオン交換反応による低温焼結を用いることにより、 400°C 、6 時間、98 MPa の条件下でハーフセルを作製することに成功し、初期放電容量 127 mAh g^{-1} 、50 サイクル後でも放電容量約 80 mAh g^{-1} を保持したことを報告している⁽³⁰⁾。

次に、放電プラズマ焼結法についてである。放電プラズマ焼結法(SPS 法 : Spark

Plasma Sintering)とは、装置の概略はホットプレス法とほとんど変わらないが、ホットプレス法が、外部ヒーターを用いた輻射熱を用いた間接加熱による焼結であるのに対し、SPS法は、直流パルスをダイスに通電させ、発生するジュール熱で直接加熱する。SPS法では、その独特な加熱方法であることから、高速焼結(高速での昇・降温)を可能にすることが最大の特徴である。また、ホットプレス法より、低温かつ短時間で焼結が完了すると報告され、これは、SPS中に印加するパルス電流が粉末間を通電する際に、表面局所領域でスパークやプラズマが発生し、これが、局所加熱を起こし、焼結を促進しているためだとされている。しかし、これに対し、懐疑的な報告もなされ、その議論は今も続いている⁽³¹⁾。また、短時間昇温のため、大型の焼結体では均一性が保てず、小径と大径の焼結体では同じ焼結条件であっても焼結体の性能・特性が変化するなどの欠点がある。SPSによる全固体電池の作製は、Laptevらが、電場支援焼結(FAST)/SPSを用いて、固体電解質にLLZ、正極活物質にLCOを用い、440 MPaで圧力をかけながら675°Cで昇温速度100°C/min、保持時間10min、降温速度5°C/min、合計30分15秒間の焼結条件でハーフセルを作製することに成功したことを報告している⁽³²⁾。また、Ihrigらが、固体電解質に $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 、正極電極にLCOまたはLCOと $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ の混合物を用い、FAST/SPSを用いて、440 MPaの圧力をかけながら、750°Cの焼結条件でハーフセルの作製に成功し、初回放電容量が0.9 mAh cm⁻²で、45サイクル後で0.3 mAh cm⁻²であったことを報告している⁽³³⁾。

最後に、一括焼結法についてである。一括焼結法は、負極電極材料、固体電解質、正極電極材料を順番に積層させ、すべてまとめて焼結を行う方法である。利点として、プロセスが容易であり、低コスト、大量生産の観点から圧力を必要としないため前に述べた2つのプロセスに比べると有利であるなどが挙げられる⁽³⁴⁾。しかし、高温で焼結する場合、各界面での反応相の形成や各層の収縮率のばらつきによるクラックの発生などの欠点が挙げられる。一括焼結法による全固体電池の作製は、Watanabeらが、電解質に $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTa}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ 、正極電極としてZn-LCOと $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTa}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ の混合物を用い、850°C15時間の焼結条件でハーフセルを作製することに成功し、60°C、12 $\mu\text{A cm}^{-2}$ で初期放電容量117 mAh g⁻¹、3サイクル後の放電容量115 mAh g⁻¹を保持したことを報告している⁽³⁴⁾。

以上のような取り組みにより、ガーネット型全固体電池の実用化に向け、全固体電池の作製プロセスも日々研究・開発が続けられている。

1.4 本研究室におけるこれまでの取り組み

本研究室では、1.3.2で述べたメリットより、一括焼結法のプロセスを採用している。また、材料は、正極活物質に層状岩塩系正極活物質、固体電解質にガー

ネット型固体電解質 LLZ を用いている。しかし、LLZ は高温で焼結する必要があり、正極活物質と LLZ の反応が問題となっている。そこで、本研究室では、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ の共晶温度が約 690°C であること⁽³⁵⁾に注目し、LLZ に Bi を置換した $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTa}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ を用いることで、LLZ の焼結温度を低減することに成功した。

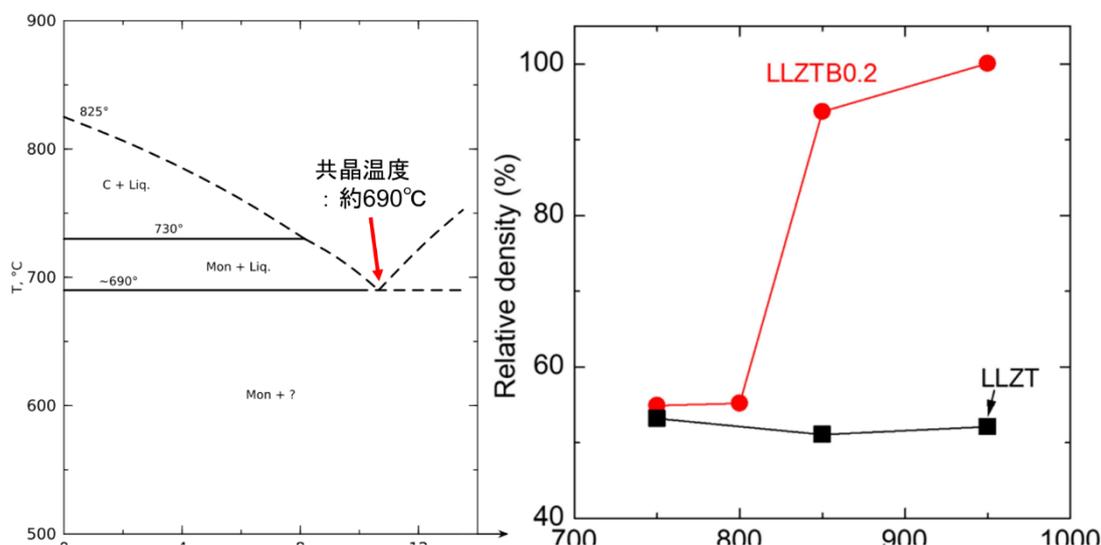


図 1.14 Li_2O と Bi_2O_3 の相図⁽³⁵⁾(左)と $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ (LLZT)と $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTa}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ (LLZTB0.2)による焼結温度における相対密度の関係⁽³⁴⁾(右)

LLZ の焼結温度を低減することにより、LCO と $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTa}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ を共焼結させても反応していないことがわかり、LCO を正極活物質とした一括焼結型電池の作製に成功し、その室温作動を実証した^(34,36)。しかし、実用化のためには、更なるエネルギー密度、出力特性およびサイクル特性の向上が必要である。

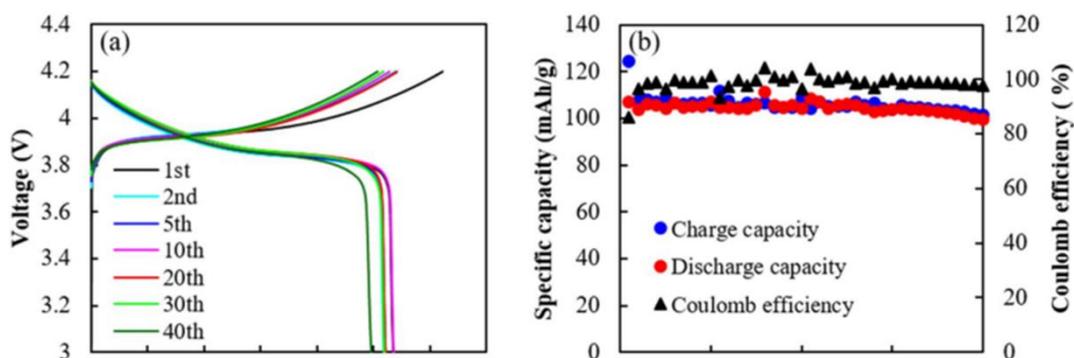


図 1.15 $\text{Li}|\text{PEO}|\text{LLZ}-\text{CaBi}_{0.1} + \text{Li}_3\text{BO}_3/\text{LLZ}-\text{CaBi}_{0.1} + \text{Li}_3\text{BO}_3 + \text{LiCoO}_2$ 全固体電池の充放電曲線(a)とサイクル特性(b)について⁽³⁶⁾

1.5 本研究の目的

1.4 の節で、本研究室では、酸化物系固体電解質で高い Li イオン伝導性を示す LLZ の焼結温度を低減することで、LCO を正極活物質とした一括焼結型電池の作製に成功し、その室温作動を実証したことを述べた。しかし、そのサイクル特性に課題を有している。サイクル劣化の要因の一つとして、活物質の体積変化によるクラックの発生が考えられる。そこで、Ohzuku らによって、低歪系正極活物質として報告されている $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ (LNC)⁽³⁷⁾、固体電解質に $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ (LLZTB) を選択し、一括焼結型電池を作製した⁽⁶⁰⁾。LNC の結晶構造および Li 脱離量に伴う LNC の格子定数の変化について、図 1.16 に示す。LNC の結晶構造は、VESTA を用いている⁽³⁸⁾。

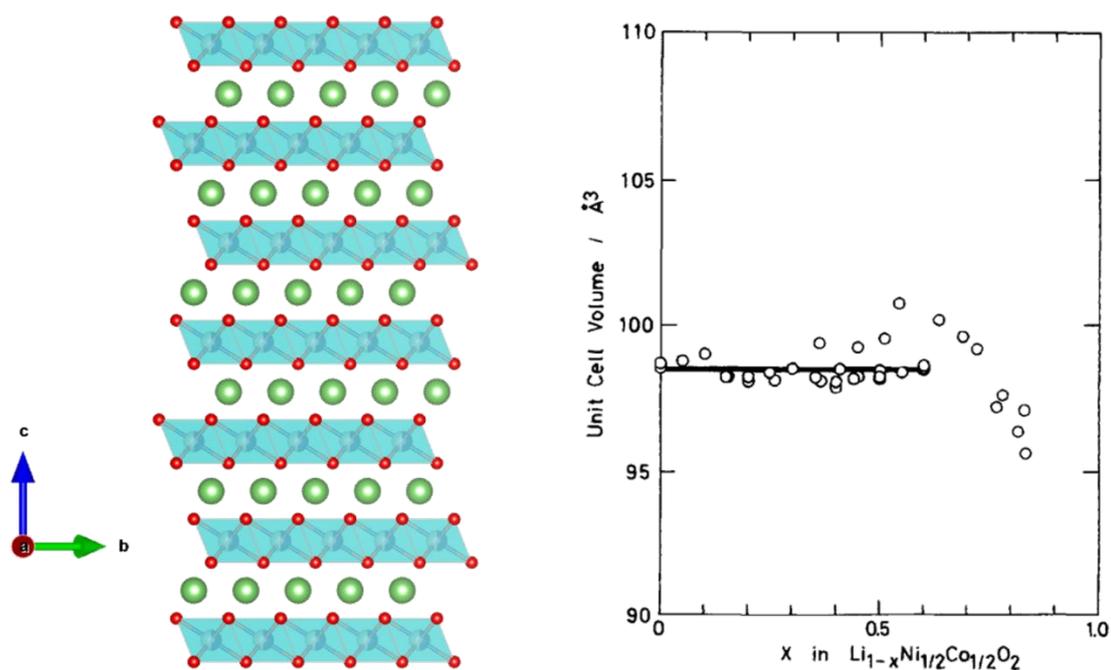


図 1.16 LNC の結晶構造(左)と Li 脱離量に伴う単位格子体積の関係(右)

得られた焼結体に負極活物質として用いる金属 Li を貼り付け、充放電測定を行った。その結果を図 1.17 に示す。

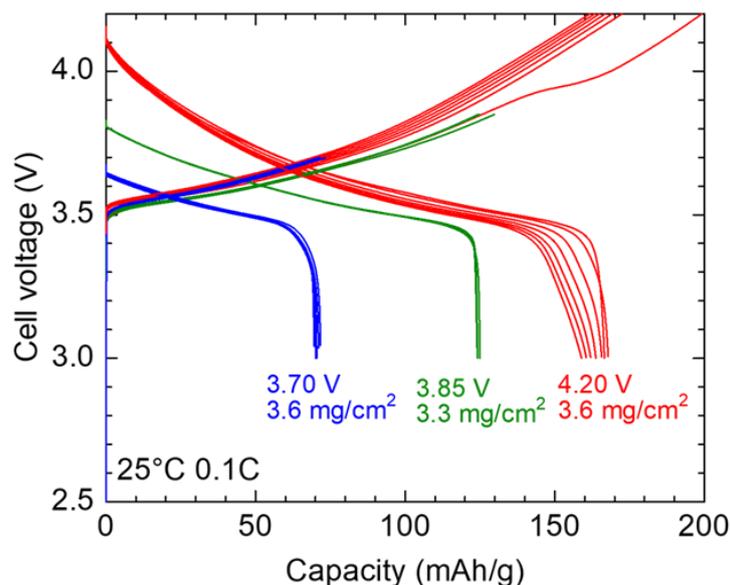


図 1.17 Li|Ag|LLZTB+NiO|LLZTB+LNC 全固体電池の充放電曲線⁽⁶⁰⁾

図 1.17 より、充電電位 3.85 V まではサイクル劣化はほとんど見られず、放電容量維持率は、95.2%であった。それに対し、充電電位 4.2 V では、サイクル劣化が起こっており、放電容量維持率は、79.3%であった。また、初回充電のみ 3.95 V 付近にプラトーが確認され、それとともに 3.95 V 以降になると抵抗が急激に増大することが確認された。このことから、3.95 V 以降でみられた急激な抵抗増大がサイクル劣化要因の一つである可能性が高い。したがって、サイクル特性向上のために、抵抗増大の要因解明が必要となる。

また、全固体電池を 4.2 V 充電状態で電池保存試験を行うと、緩やかに電位が降下し、自己放電が確認された。一括焼結型電池は、2.66 日で 4.10 V まで電位が下がることがわかった。また、自己放電後に抵抗が増大し、容量が低下することがわかった。このことから、自己放電が、電池特性に悪影響を与える可能性が高い。このため、電池特性悪化の抑制のために、自己放電の原因究明が必要となる。

一括焼結型電池には以上のような問題が指摘されている。そこで、本研究では、複合正極焼結体モデル電池を用いて一括焼結型全固体電池にみられる問題の要因推定を目的とした。複合正極焼結体モデル電池とは、一括焼結型全固体電池で用いられる複合正極電極のみを焼結させたディスクを用い、電解質に有機溶媒電解質、負極活物質に金属 Li を用いて作製したハーフセルのことである。一括焼結型全固体電池と複合正極焼結体モデル電池の概略図について、図 1.19 に示す。

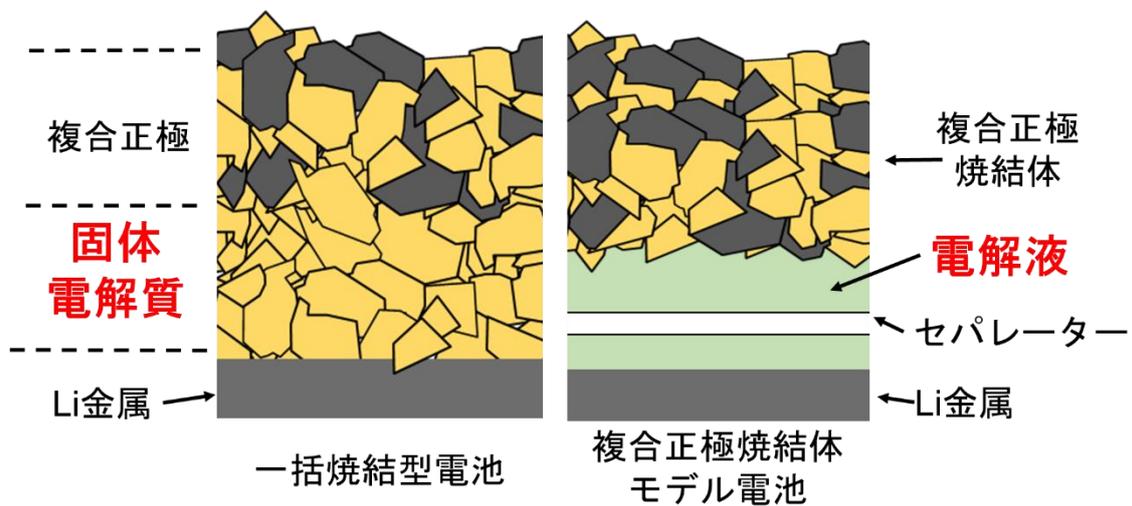


図 1.19 一括焼結型全固体電池(左)と複合正極焼結体モデル電池(右)の概略図

図 1.19 のように一括焼結電池では、正・負極界面はすべて固体で形成されるのに対し、複合正極焼結体モデル電池では、正・負極界面は液体で形成されている。そのため電極|固体電解質界面の現象を切り分けて議論することが可能となる。このことにより、複合正極焼結体モデル電池を用いることで、複合正極電極における現象に注目することができ、また、複合正極電極|電解質界面における現象を比較することが可能となる。

そこで本研究では、複合正極焼結体の焼結条件を検討後、一括焼結型全固体電池で問題として取り上げられている、①初回充電時にみられる抵抗増大、②自己放電に注目し、複合正極焼結体モデル電池を用いてその要因を検討した。

第 2 章

実験

2.1 試薬

本研究で使用した試薬を下の表 2.1 に示す。

表 2.1 実験で使用した試薬

薬品名	化学式	純度(%)	会社
硝酸リチウム	LiNO_3	99.9	富士フィルム 和光純薬株式会 社
硝酸コバルト(II)六水和物	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5	富士フィルム 和光純薬株式会 社
硝酸ニッケル(II)六水和物	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9	富士フィルム 和光純薬株式会 社
DL-りんご酸	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	99.0	富士フィルム 和光純薬株式会 社
28%アンモニア水	NH_3	-	富士フィルム 和光純薬株式会 社
炭酸リチウム	Li_2CO_3	99.99	株式会社 レアメタリック
水酸化ランタン(III)	$\text{La}(\text{OH})_3$	99.9	Thermo Scientific 株式会社
酸化ジルコニウム(IV)	ZrO_2	98.0	高純度化学研究 所
酸化タンタル(V)	Ta_2O_5	99.9	富士フィルム 和光純薬株式会 社
酸化ビスマス(III)	Bi_2O_3	98.0	富士フィルム 和光純薬株式会 社

2.2 試料の作製

2.2.1 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ (LLZTB)の合成

本研究では、LLZTB 粉末を固相反応法により合成を行った。図 2.1 に LLZTB

粉末の合成のフローチャートを示す。

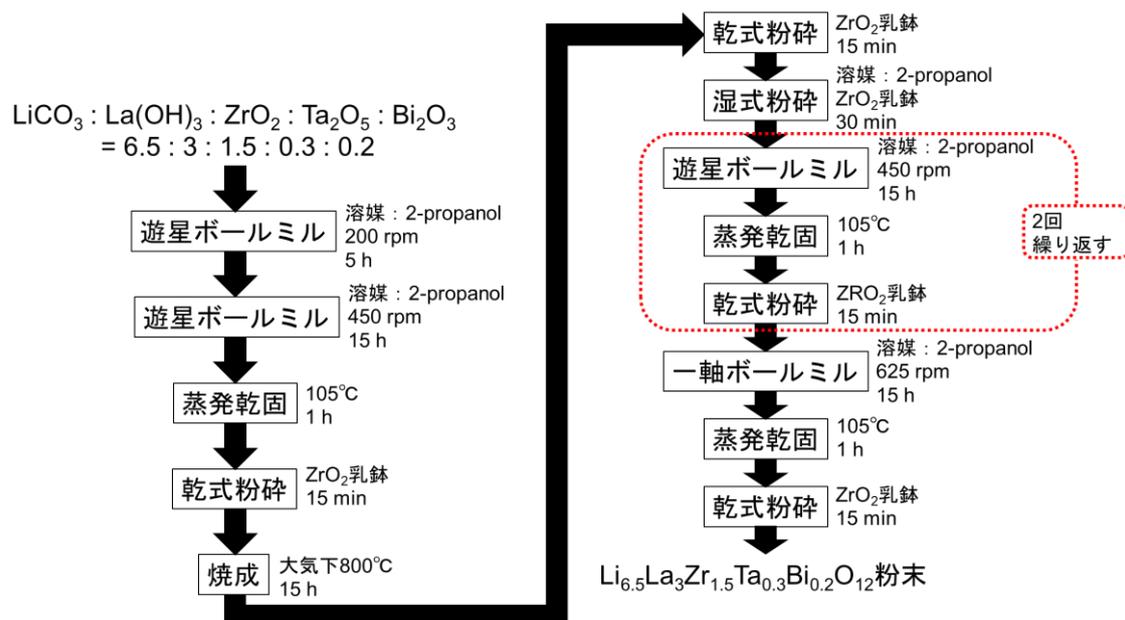


図 2.1 LLZTB 粉末合成のフローチャート

出発原料として、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、水酸化ランタン(III)($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム(IV)(ZrO_2)、酸化タンタル(V)(Ta_2O_5)、酸化ビスマス(III)(Bi_2O_3)を用いた。初めに、原材料を化学量論比で $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ となるように秤量を行った。焼成中に Li が揮発してしまうため、前もって Li を 2%mol 過剰にし、秤量を行った。また、本研究では、La 不足による組成ずれにより生成する Bi 系の非晶質相の形成のために、La を 98%mol になるように秤量を行った。秤量後、タングステンカーバイド(WC)製ボールミル容器(伊藤製作所)に秤量した原材料、2-プロパノール、WC 製ボール($\phi=3\text{ mm}$ 、伊藤製作所)を入れ、遊星型ボールミル装置(Fritsch 社製、PULVERISETTE7)に設置し、200 rpm、5 時間湿式ボールミルを行った。その後、450rpm、15 時間で同様の操作を行った。その後、蒸発皿を用いて、105°Cで加熱し、溶媒を蒸発乾固により除去した。蒸発乾固後、ジルコニア乳鉢を用い、15 分間乾式粉碎を行った後、アルミナるつぼに入れ、大気中(800°C15 時間、昇降温速度 400°C/h)で焼成を行った。焼成には卓上小型電気炉(FULL-TECH)を用いた。焼成後、ジルコニア乳鉢で 15 分間乾式粉碎を行い、その後、2-プロパノールを加え、30 分間湿式粉碎を行った。湿式粉碎後、室温で 2-プロパノールを蒸発させ、再び WC 製ボールミル容器に回収した粉末と、WC 製ボール($\phi=3\text{ mm}$)、2-プロパノールを入れ、遊星型ボールミル装置に設置し、450 rpm、15 時間湿式ボールミルを行った。湿式ボールミル後、蒸発皿を用いて蒸発乾固を行い、ジルコニア乳鉢を用いて 15 分

間乾式粉砕を行った。その後、遊星型ボールミル装置に設置し、乾式粉砕を行う操作をもう一度行った。その後、得られた粉末は、ジルコニアボール($\phi=1$ mm)と 2-プロパノールとともに、100 mL のポリビンに入れ、ボールミル回転架台(アサヒ理化製作所)を用い、625rpm で 15 時間一軸ボールミルを行った。その後、蒸発乾固を行い、乾式粉砕を行い、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ の粉末を得た。

2.2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ (LNC)の合成

本研究では、LNC 粉末をアモルファスリンゴ酸塩分解法により合成を行った。

まず初めに、アモルファスリンゴ酸塩分解法について述べる。これは、有機酸錯体法の一つであり、合成に用いる金属の硝酸塩の原料をリンゴ酸とともに水に溶解させ、得られた水溶液を蒸発乾固することにより目的化合物の前駆体を合成する方法である。有機酸錯体法は、ヒドロキシ基およびカルボキシル基の両方を有する錯体を形成することにより、原料の金属元素が原子レベルで均一に混合された前駆体を得ることができ⁽³⁹⁾、これはこの方法の利点の一つである。錯体は、ヒドロキシ基およびカルボキシル基を有する有機酸が原料となる金属と蒸留水に溶解し、適切な pH に保つことで形成され、この錯体を 120-150°C で加熱することにより、ヒドロキシ基およびカルボキシル基が脱エステル化反応を起こし、高分子のゲルを得ることができる。このゲルは、錯体と同様に原料の金属元素が均一に混合されている状態であり、得られた高分子のゲルを高温で加熱し熱分解させることにより、原料金属の複合酸化物を得ることができる。得られた複合酸化物は、不純物や元素の偏りが抑制された組成であり、かつ高純度である⁽⁴⁰⁾。今回、有機酸として用いたリンゴ酸は、Teraoka らにより、他の有機酸に比べ、最も高比表面積を持つ前駆体を得られたという報告⁽⁴¹⁾をもとに、選択した。

次に、アモルファスリンゴ酸塩分解法を用いた LNC の合成方法について述べる。図 2.2 に LNC 粉末の合成のフローチャートを示す。

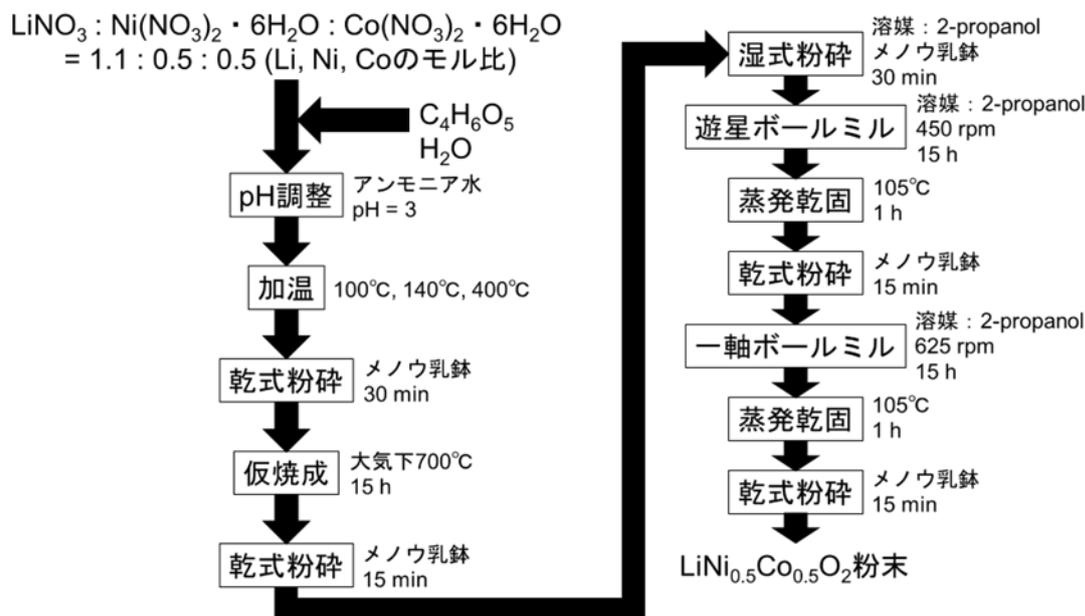


図 2.2 LNC 粉末合成のフローチャート

出発原料として、硝酸リチウム(LiNO_3)、硝酸ニッケル(II)六水和物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸コバルト(II)六水和物($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、DL-リンゴ酸を用いた。初めに、原材料を化学量論比で $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ (LNC)となるように秤量を行った。焼成中に Li が揮発してしまうため、前もって Li を 10%mol 過剰にし、秤量を行った。また、過去の研究室での検討⁽⁴²⁾をもとに、金属塩の総モル量に対し、DL-リンゴ酸が 1.5 倍になるように秤量を行った。出発原料を精製水に溶解させ、攪拌子を入れ、スターラーを用いて出発原料が完全に溶解するまで攪拌した。その後、リンゴ酸を電離するために、28%アンモニア水を pH3 になるまで、ゆっくりと添加した。その後、マントルヒーターを用いて 100°C で、十分に水を蒸発させ、ゲル状になるまで加熱した。その後、攪拌子を取り除き、水温が約 140°C になるまでゆっくりと加熱した。約 150°C で自己発火反応を確認し、温度を 400°C まで上昇させ、1 時間ほど加熱し LNC の前駆体を得た。得られた前駆体は、メノウ乳鉢を用い、15 分間乾式粉碎を行った後、アルミナるつぼに入れた後、大気中(700°C 15 時間、昇温時間 2 時間、降温時間 4 時間)で焼成を行った。焼成には卓上小型電気炉(FULL-TECH)を用いた。焼成後、メノウ乳鉢で 15 分間乾式粉碎を行い、その後、2-プロパノールを加え、30 分間湿式粉碎を行った。湿式粉碎後、室温で 2-プロパノールを蒸発させ、ジルコニア製ボールミル容器に回収した粉末と、ジルコニア製ボール($\phi=2$ mm)、2-プロパノールを入れ、遊星型ボールミル装置に設置し、450 rpm、15 時間湿式

ボールミルを行った。湿式ボールミル後、蒸発皿を用いて蒸発乾固を行い、メノウ乳鉢を用いて 15 分間乾式粉砕を行った。その後、得られた粉末は、ジルコニア製ボール($\phi=1$ mm)と 2-プロパノールとともに、100 mL のポリビンに入れ、ボールミル回転架台(アサヒ理化製作所)を用い、625rpm で 15 時間一軸ボールミルを行った。その後、蒸発乾固を行い、乾式粉砕を行い、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粉末を得た。

2.2.3 複合正極焼結体の作製

図 2.3 に複合正極粉末のディスク成型及び焼結のフローチャートを示す。

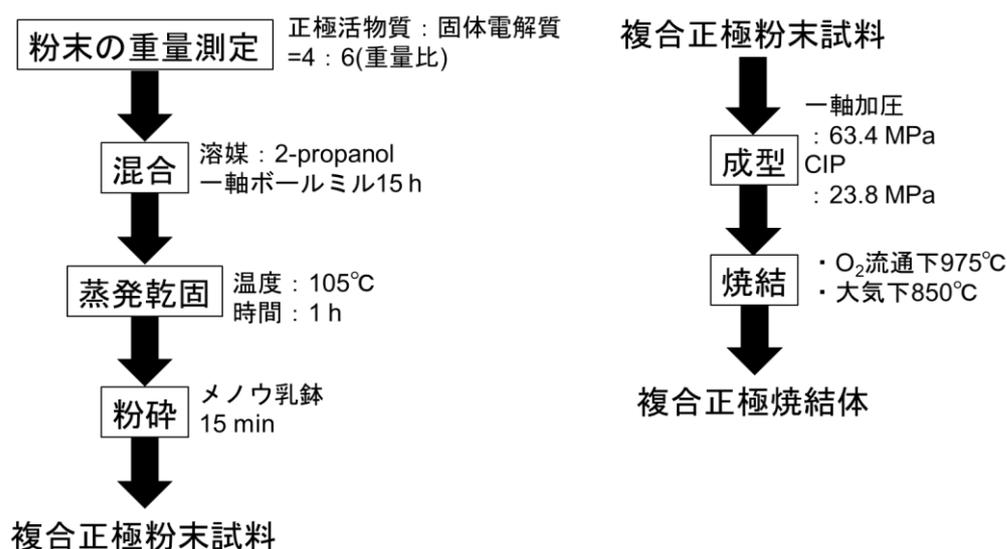


図 2.3 複合正極焼結体作製のフローチャート

まず初めに、2.1 で得られた LLZTB 粉末と 2.2 で得られた LNC 粉末が重量比 6:4 になるように、秤量を行った。その後、秤量した粉末は、ジルコニアボール($\phi=1$ mm)と 2-プロパノールとともに、100 mL のポリビンに入れ、ボールミル回転架台(アサヒ理化製作所)を用い、625rpm で 15 時間一軸ボールミルを行い、混合した。一軸ボールミル後、蒸発皿を用いて蒸発乾固を行い、メノウ乳鉢を用いて 15 分間乾式粉砕を行い、複合正極粉末を得た。

次に、得られた複合正極粉末を約 0.2 g 秤量し、複合正極粉末を錠剤成型器によって 63.4 MPa の圧力で一軸加圧を行い、直径 10 mm の複合正極ディスクを成型した。その後、冷間等方加圧(CIP)処理により 23.8 MPa の圧力で等方的に加圧を行った。得られた成型体は、金板上に置き、成型体の上にも金板を置いた状態で、各焼結条件で焼結を行い、複合正極焼結体を得た。

2.3 焼結体の高密度測定

作製したディスク試料は、重量を電子天秤、厚さをマイクロメーター、直径をノギスにより測定し高密度を求めた。また、各材料の XRD パターンより求めた理想密度を用いて各試料の相対密度を算出した。

2.4 X 線回折法による結晶構造解析

複合正極焼結体の結晶構造解析は、X 線回折装置(RIGAKU 製、RINT2000)を用いて行った。X 線源として、CuK α 線(波長：1.54056 Å)を用い、Ni フィルターを使用している。測定条件は、スキャンスピード 4.0° /min、スキャンステップ 0.02、測定範囲 10° -90° とし測定を行った。

2.5 焼結体の微細構造観察

得られた焼結体の微細構造観察は、走査電子顕微鏡(SEM)および透過電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。SEM 観察およびエネルギー分散型 X 線分光法(EDS) 観察は、卓上走査電子顕微鏡(日本電子株式会社性：JCM-7000 NeoScope)を用いた。また、TEM を用いた各充電電位における微細構造観察については、NIMS の三石和貴先生および篠田啓介先生の協力のもと行った。

2.6 セルの作製

図 2.4 にセル作製のフローチャートを示す。

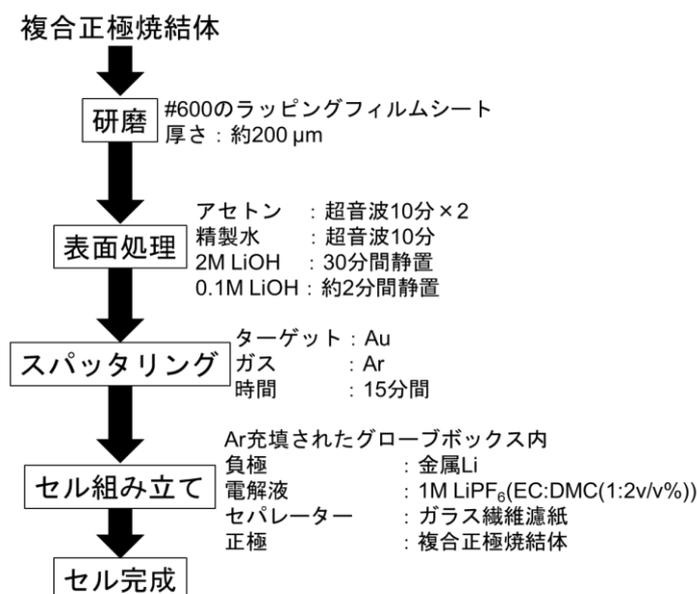


図 2.4 複合正極焼結体セル作製のフローチャート

得られた複合正極焼結体は、#600のラッピングフィルムシートを用いて、厚さ約200 μm まで研磨を行った。その後、表面処理を目的に、アセトンによる超音波洗浄を10分間、精製水による超音波洗浄を10分間、2M LiOH水溶液に30分間静置、0.1M LiOH水溶液に約2分間静置させた。それぞれの目的について述べる。アセトン洗浄は、焼結体表面に付着する有機物を取り除くために行われた。精製水は、表面に存在する LiCO_3 を取り除くために行われた。2M LiOH水溶液での静置は、前の処理である精製水洗浄により、プロトン交換されたLiを再び焼結体内に戻すために行われた。最後に、0.1M LiOH水溶液での静置は、前の処理である2M LiOH水溶液への静置処理により、焼結体表面に存在するLiOHを除去するために行われた。今後の電気化学測定を行う際は、すべての試料において、以上の表面処理を施し、実験を行っている。

表面処理後、片面にスパッタリング装置(日本電子株式会社製：JFE-1100E)により集電体としてAu電極を製膜した。スパッタリングの時間は、15分間行った。その後、Arが充填されたグローブボックス(株式会社UNICO：UN-650L-URF)内で、トムセルを用いて、セルを作製した。負極にLi金属、電解液にエチレンカーボネート：ジメチルカーボネート=1：2v/v%に溶解した LiPF_6 、セパレーターにガラス繊維濾紙を用いてセルを組み立てた。組み立てたセルの概略図については、以下の図2.5に示す。

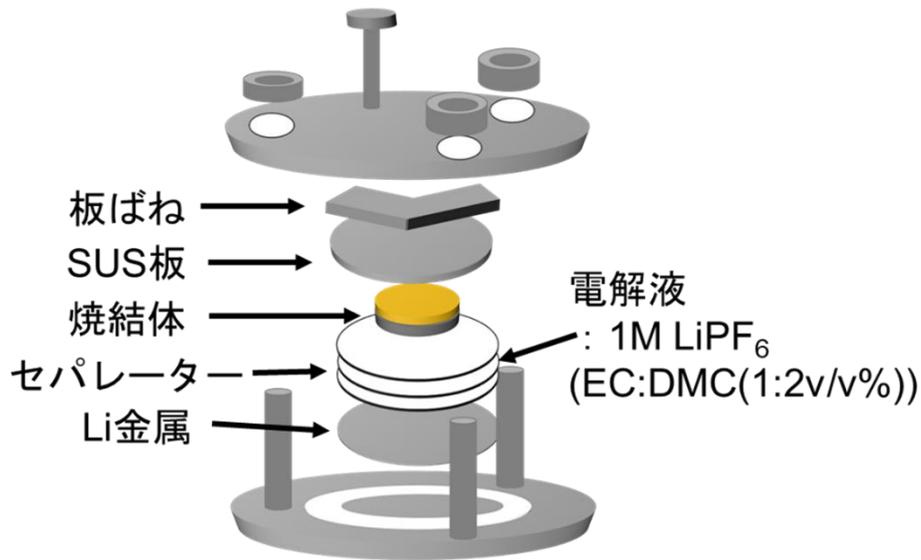


図 2.5 複合正極焼結体を用いたセルの概略図

2.7 セル抵抗の評価

作製したセルの抵抗は、交流インピーダンス法を用いて評価した。以下に交流インピーダンス法について述べる。

2.7.1 原理

交流インピーダンス法は、水溶液中の金属電極のような電気化学系において、電気化学反応を乱さない程度の極めて小さい交流信号が系に印加され、電気化学インピーダンスを測定する方法である。電気化学インピーダンスの周波数変化から電極界面の電気二重層容量や電荷移行抵抗などの特性値を知ることができ、また、速い反応と遅い反応を分離し、全体の反応プロセスを知ることができるという特徴を持つ⁽⁴³⁾。

ここでは、無機固体電解質粉末を焼結した試料の交流インピーダンスを例に挙げ、交流インピーダンス法の原理・解析について述べる。無機固体電解質焼結体は、図 2.6(a)に示すような多結晶であり、1つ1つの粒子内の挙動、粒界の挙動、固体電解質と電極界面での挙動がインピーダンスに現れる。これを等価回路で表すと、図 2.6(b)に示す通りとなる。

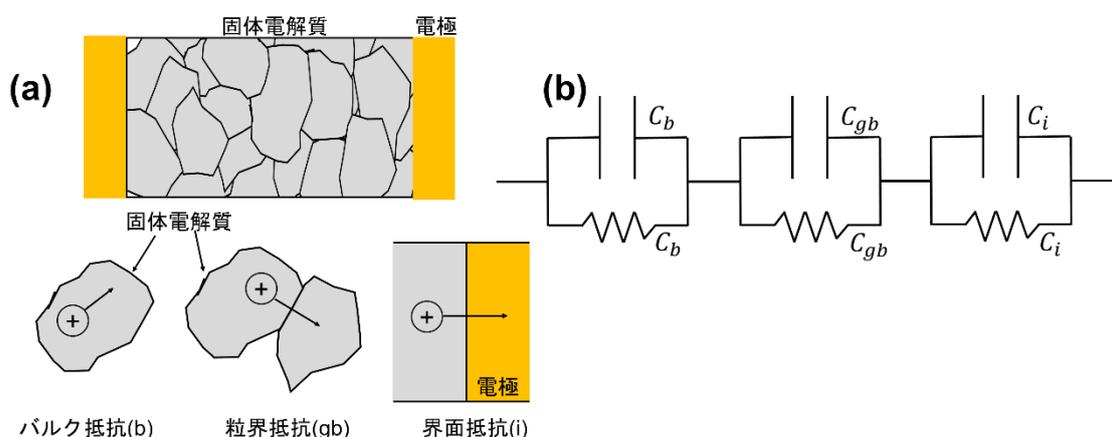


図 2.6 固体電解質多結晶とそのイオン伝導の模式図(a)と多結晶体のイオン伝導の等価回路(b)

イオン伝導の妨げとなる抵抗については、粒内(バルク)の抵抗(R_b)、粒界の抵抗(R_{gb})、電荷移動抵抗(R_{ct})が存在し、直流を加えた場合はこれを足し合わせたものが固体電解質の抵抗となる。これに対し、交流を加えた場合、それぞれの挙動の緩和時間が違うため、別々な周波数応答が現れ、等価回路においては、それぞれの成分に対応する容量をバルク容量 C_g 、粒界相容量 C_{gb} 、電気二重層容量 C_{dl} と呼ぶ。この等価回路のインピーダンスを複素平面状にプロットをすると、図 2.7 のようになる。

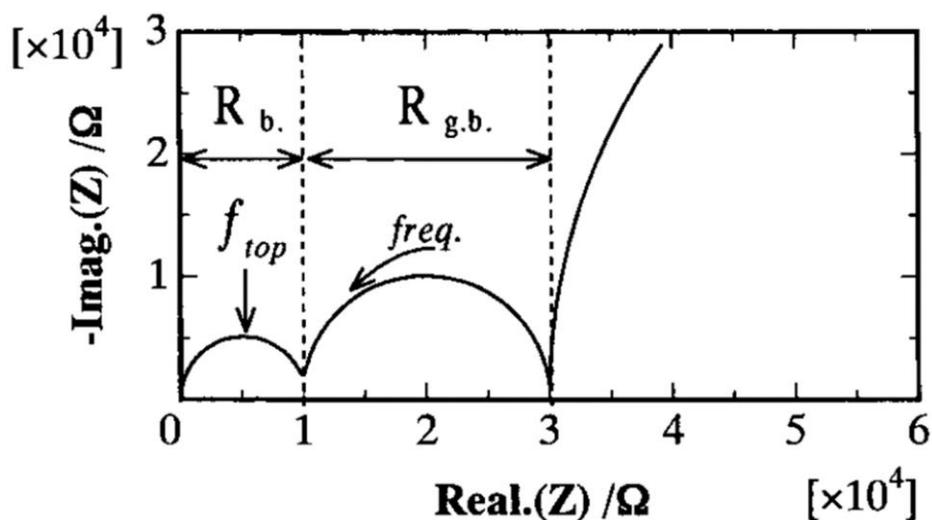


図 2.7 固体電解質多結晶体の複素数インピーダンスプロット

等価回路では、3つのRC並列回路が直列につながっているが、容量成分の程度が、バルク、粒界相、電気二重層の順で大きくなり、容量が小さいほど応答速度が速くなるため、周波数の低い側から電荷移動抵抗、粒界相、バルクの挙動が現れる。また、それぞれの半円の直径から電荷移動抵抗 R_{ct} 、粒界抵抗 R_{gb} 、バルク抵抗 R_b を算出することができる。

複素数インピーダンスプロットが現れる半円は、各抵抗成分の緩和時間($\tau = CR$)が大きく異なると、きれいに分離できるが、違いがあまりないと円が重なり、抵抗成分の分離がうまくできなくなる。この現象は、特にセラミックスでは起こりやすく、経験的に焼結性を制御することである程度の分離が可能である⁽⁴⁴⁾。

本研究では、ZView4(scribner 社製)を用いて、測定データのフィッティングを行った。

2.7.2 測定方法

作製したセルのセル抵抗測定は、高性能電気化学測定システム(株式会社東陽テクニカ: VSP-300)を用いて行った。測定条件は、周波数 $7.0 \times 10^6 - 0.1 \text{ Hz}$ 、振幅電圧 10 mV で行った。

2.8 充放電試験

作製したセルの充放電試験は、充放電試験装置(北斗電工株式会社: HJ1003SD8)を用いて行った。測定条件は、電位 4.2-3 V、レート 0.01C で行った。

2.9 複合正極の酸化反応促進実験

複合正極の酸化反応促進実験について図 2.8 に示す。

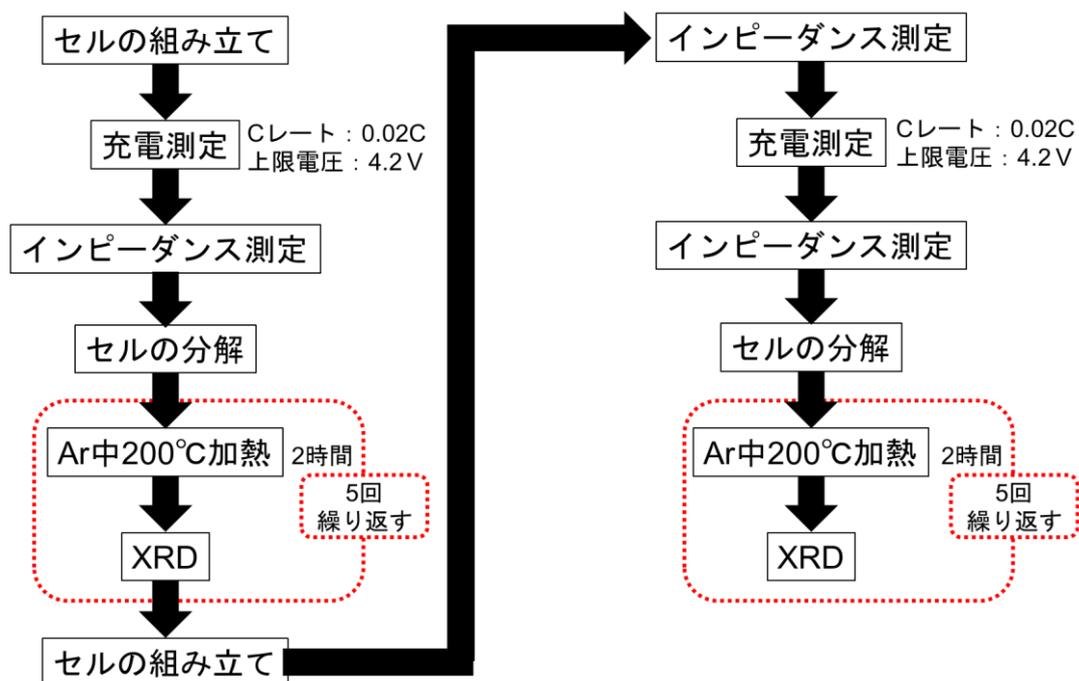


図 2.8 複合正極の酸化反応促進実験のフローチャート

作製したセルの充電測定は、充放電試験装置(北斗電工株式会社: HJ1003SD8)を用いて行った。測定条件は、電位 4.2–3.0 V、レート 0.02C で行った。また、インピーダンス測定は、高性能電気化学測定システム(株式会社東陽テクニカ: VSP-300)を用いて行った。測定条件は、周波数 7.0×10^6 –0.1 Hz、振幅電圧 10 mV で行った。

第 3 章

初回充電時の 抵抗増大の要因推定

3.1 緒言

本章では、複合正極焼結体モデル電池を用いて一括焼結型全固体電池の初回充電時にみられる抵抗増大の要因について検討をした。一括焼結型全固体電池は、充電上限電圧 4.2 V で充放電試験を行うと、サイクル特性が悪いことがわかっている。また、初回充電時に 3.9 V 以降で急激な界面抵抗増大が確認され、このことがサイクル特性に影響を与えている可能性が考えられる。したがって、サイクル特性を改善するため、初回充電時にみられる界面抵抗増大の要因究明が必要である。一括焼結型全固体電池の初回充電時にみられる抵抗増大の要因として、①複合正極電極内部での亀裂、②複合正極電極|固体電解質界面における亀裂、③充電時の材料の劣化、LNC と LLZTB 間の反応が考えられる。そこで、本章では、複合正極焼結体モデル電池に用いられる複合正極焼結体の結晶構造や微細構造がモデル電池として妥当であるかを確認した後、一括焼結型全固体電池の初回充電時にみられる抵抗増大の要因の検討のために、複合正極焼結体モデル電池を用いた各充電電位におけるセル抵抗の変化、微細構造の変化について調査を行った。

3.2 複合正極焼結体の結晶構造に対するモデル電池としての妥当性

一括焼結型全固体電池の初回充電時にみられる抵抗増大の要因の検討の前に、まずは複合正極焼結体が、一括焼結型電池と同様の結晶構造を有しているかを確認し、モデル電池としての妥当性を確認する。図 3.1 は、一括焼結型電池と同様の焼結条件である酸素下 975°C で焼結した複合正極焼結体の XRD パターンである。

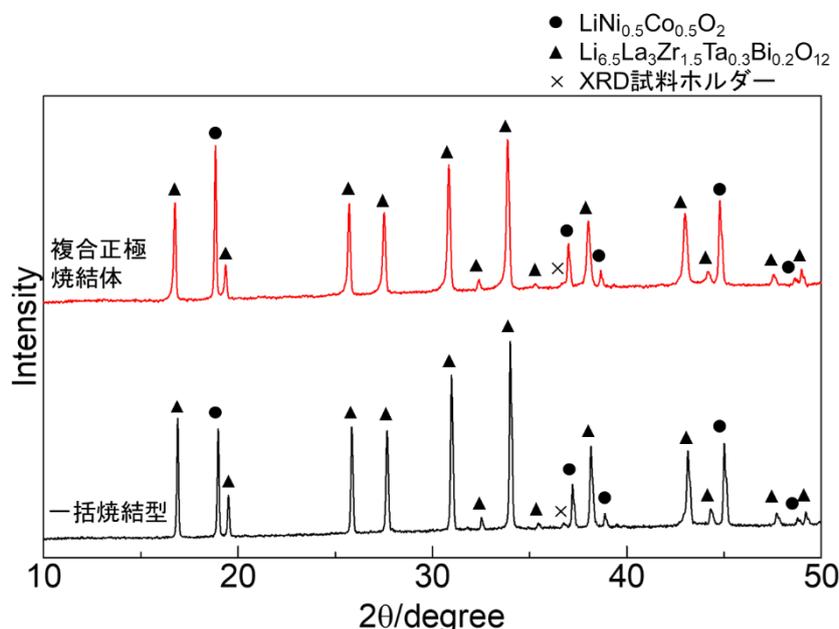


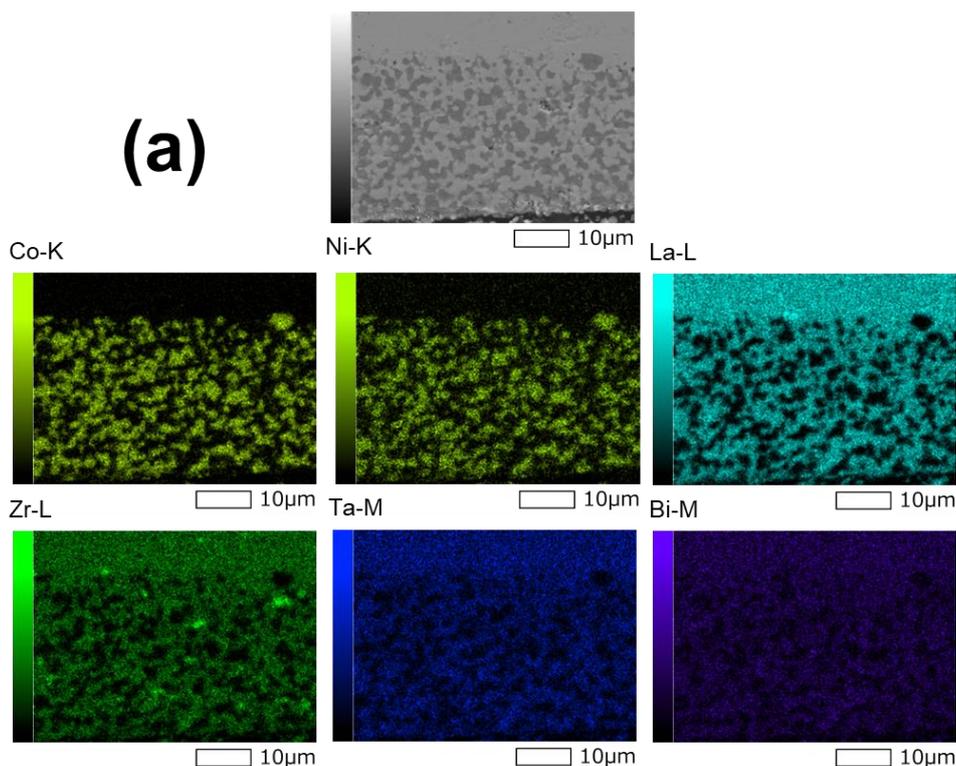
図 3.1 一括焼結型電池(黒)と複合正極焼結体(赤)の XRD パターン

XRD パターンより、不純物相のピークは確認されず、この焼結条件では、LNC と LLZTB は反応しないことがわかった。また、層状岩塩構造($R\bar{3}m$)と立方晶ガーネット構造($Fd\bar{3}m$)に帰属されるピークが確認され、一括焼結型全固体電池と同様の結晶構造を持つことがわかった。したがって、結晶構造の観点からは、複合正極焼結体は、一括焼結型電池のモデル電池として妥当であると考えられる。

また焼結性については、焼結後の嵩密度が 4.86 g cm^{-3} であった。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の理想密度が 4.94 g cm^{-3} で、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ の理想密度が 5.41 g cm^{-3} である。LNC と LLZTB の重量比が 4 : 6 の複合正極焼結体の場合、理想密度は 5.21 g cm^{-3} である。そのため、相対密度は 93.2% となり、相対密度が 90% を超えているため、焼結性についても問題がないことがわかる。

3.3 複合正極焼結体の微細構造に対するモデル電池としての妥当性

次に、一括焼結型全固体電池の初回充電時にみられる抵抗増大の要因の検討に向け、複合正極焼結体が、一括焼結型全固体電池と同様の微細構造を有しているか確認し、モデル電池としての妥当性を確認する。図 3.2 は一括焼結型全固体電池の複合正極電極付近の断面と複合正極焼結体の SEM-EDS 画像である。



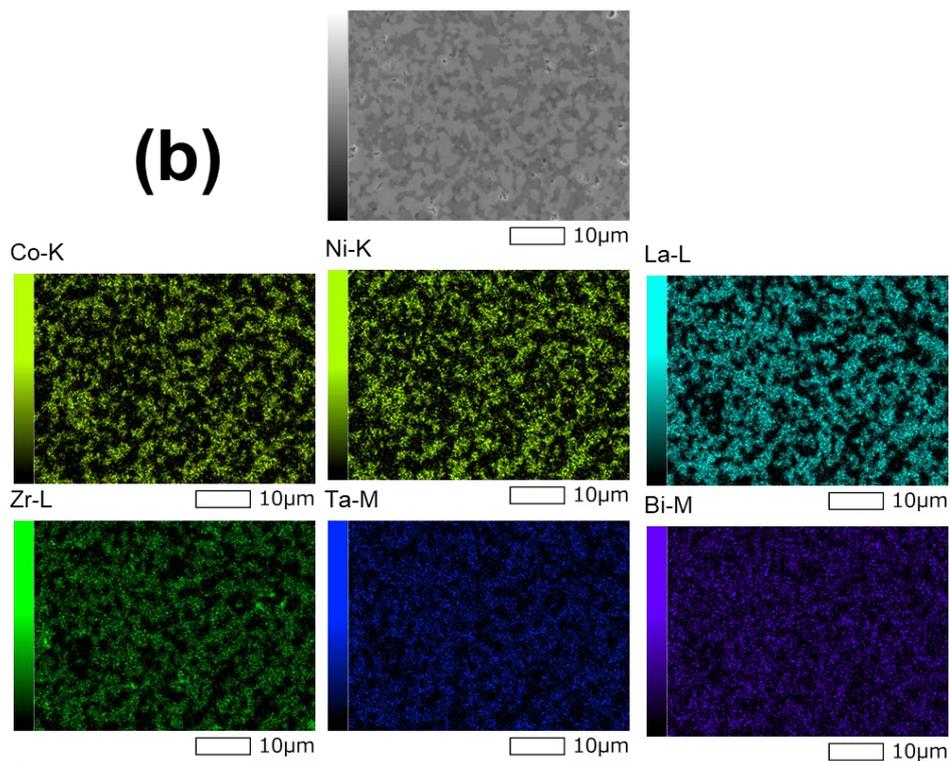
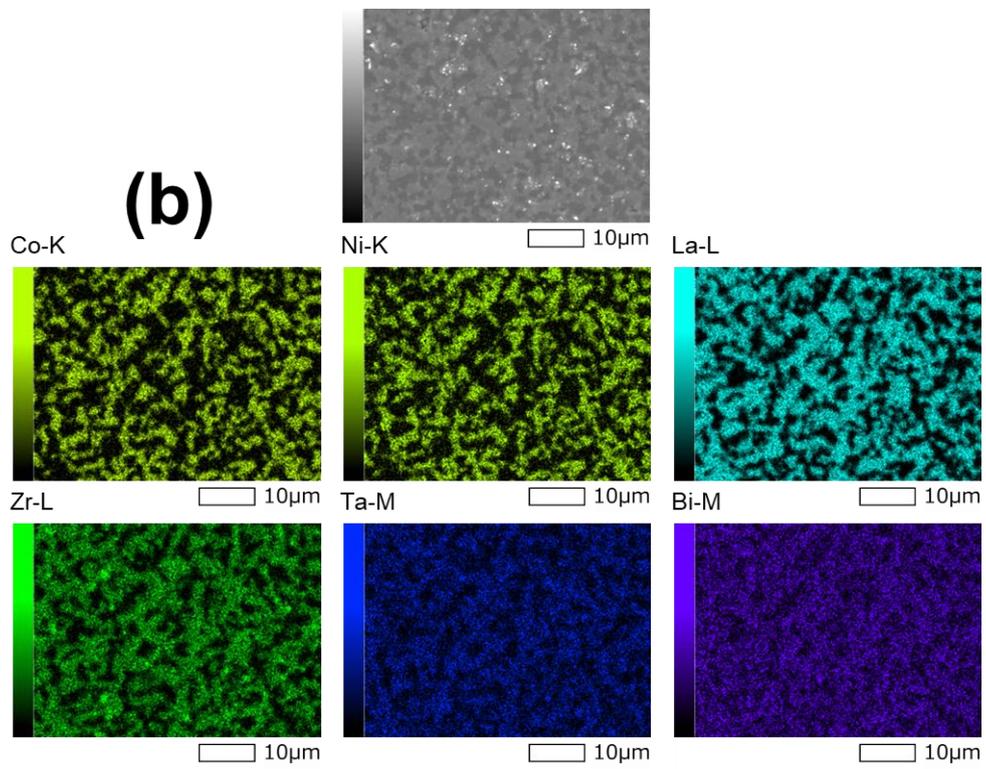
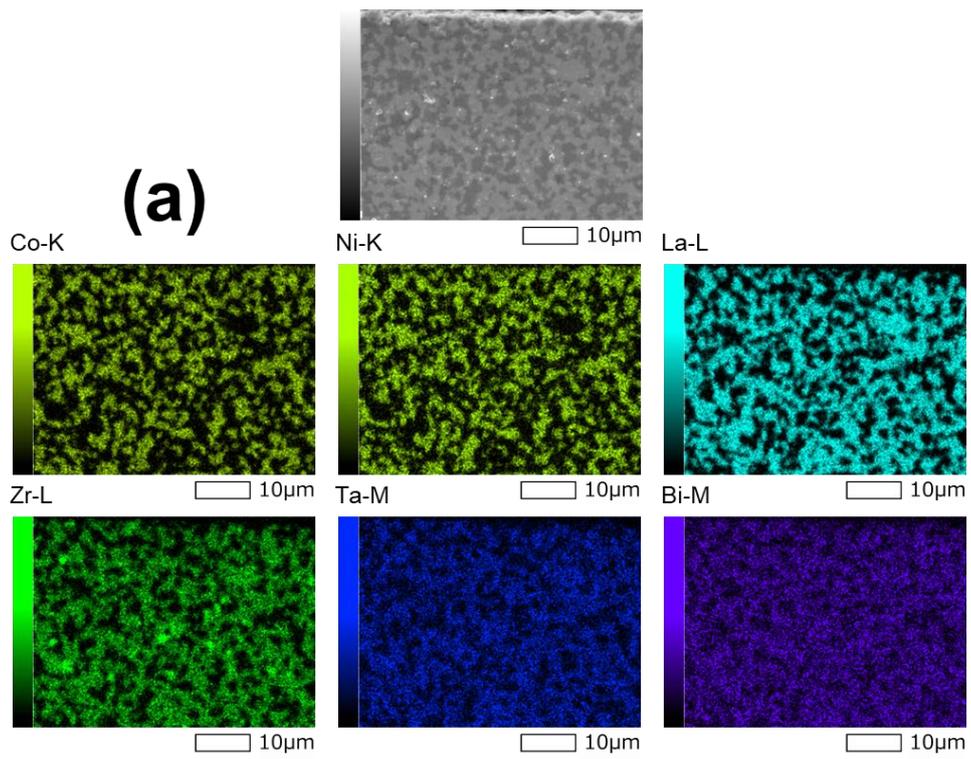


図 3.2 一括焼結型電池の複合正極付近の断面(a)と複合正極焼結体(b)の SEM-EDS

図 3.2 より、各元素の凝集がほとんど見られないため、この焼結条件における反応相はほとんどないことがわかった。また、一括焼結型全固体電池と複合正極焼結体の粒子サイズについても同様であることが確認された。

また、複合正極焼結体の微細構造に厚み依存性がないか調査するために、複合正極焼結体の断面を SEM-EDS を用いて観察した。試料の作製方法について以下で述べる。まず、複合正極焼結体を UV 硬化樹脂に埋め込み、UV 照射により樹脂を固め、ダイヤモンドカッターで複合焼結体を半分に切断した。その後 SEM で観察する断面にスパッタリングにより銀をコートし断面 SEM 用の試料を作製した。今回は、複合正極焼結体の最表面付近、最表面から約 200 μm 付近、複合正極焼結体の中心部(最表面から約 400 μm 付近)の SEM-EDS 観察を行った。その結果を図 3.3 に示す。



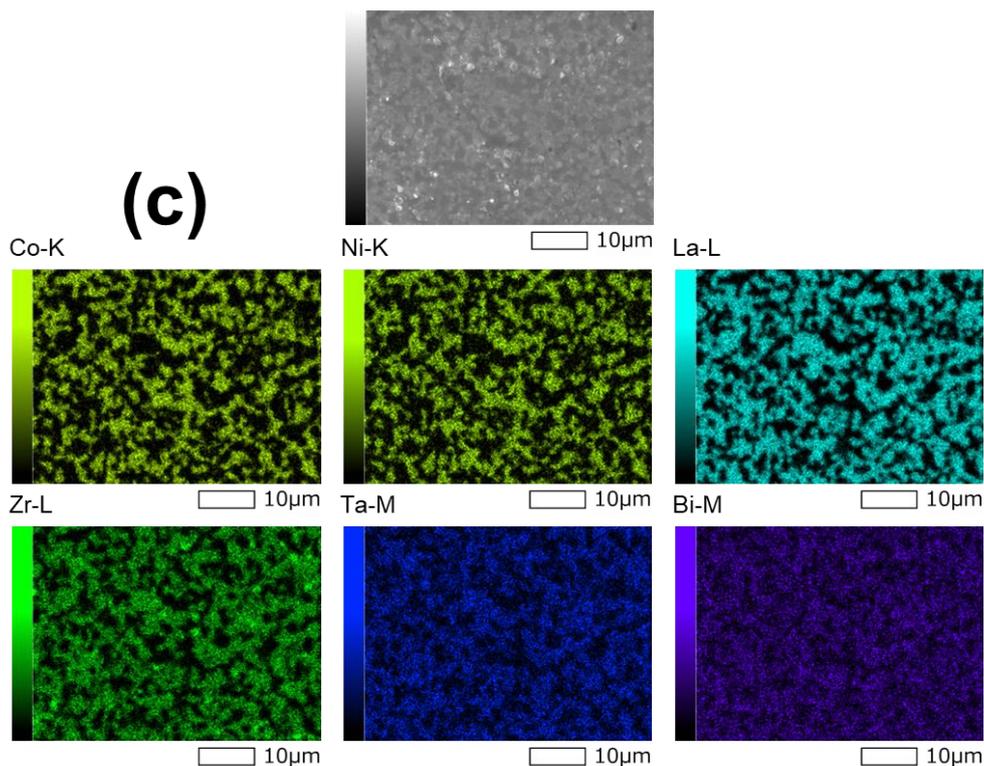


図 3.3 複合正極焼結体の厚み方向の SEM-EDS

(a) 焼結体最表面付近、(b)約 200 μm 付近、(c)焼結体中心部付近

図 3.3 より、すべての位置において各元素の凝集がほとんど見られなかった。このことより、ある一部で不純物相が凝集しているなどの厚み依存性は確認されなかった。また、粒子サイズにおいて、厚み方向で粒子サイズの変化は確認されなかった。以上のことより、微細構造に厚み依存性はみられないことがわかった。したがって、微細構造の観点からも、厚み方向のどの方向においても複合正極焼結体は、一括焼結型全固体電池のモデル電池として妥当であると考えられる。

本研究では、得られた複合正極焼結体を約 200 μm になるように研磨する際に、複合正極焼結体の中心部が得られるように、両面を約 350 μm 研磨し、充放電試験、交流インピーダンス法による抵抗測定を行った。

3.4 複合正極焼結体モデル電池を用いた各充電電位におけるセル抵抗値の変化

3.2 と 3.3 の節で、複合正極焼結体モデル電池として妥当性を確認し、結晶構造と微細構造の観点より、複合正極焼結体が一括焼結型全固体電池のモデル電池として妥当であることが確認された。そこで、本節では、一括焼結型全固体電池の初回充電時にみられる抵抗増大の要因を検討するために、得られた複合正極焼結体を用いて、モデル電池を作製し、各充電電位におけるセル抵抗の変化について調査した。

まず初めに、実験結果から想定される要因について、表 3.1 に示す。

表 3.1 本実験の結果から想定される要因

	想定される結果	
	抵抗増大	抵抗減少
複合正極電極内部での亀裂	○	○
複合正極電極 固体電解質界面における亀裂	×	○
材料の劣化		
LNC と LLZTB 間の反応	○	×

表 3.1 のように実験の結果から想定される初回充電時の抵抗増大の要因をまとめることができる。この表 3.1 をもとに考察を進めていく。

それでは、複合正極焼結体モデル電池を用いた各充電電位におけるセル抵抗の変化について述べていく。図 3.4 に各充電電位におけるナイキストプロットを示す。

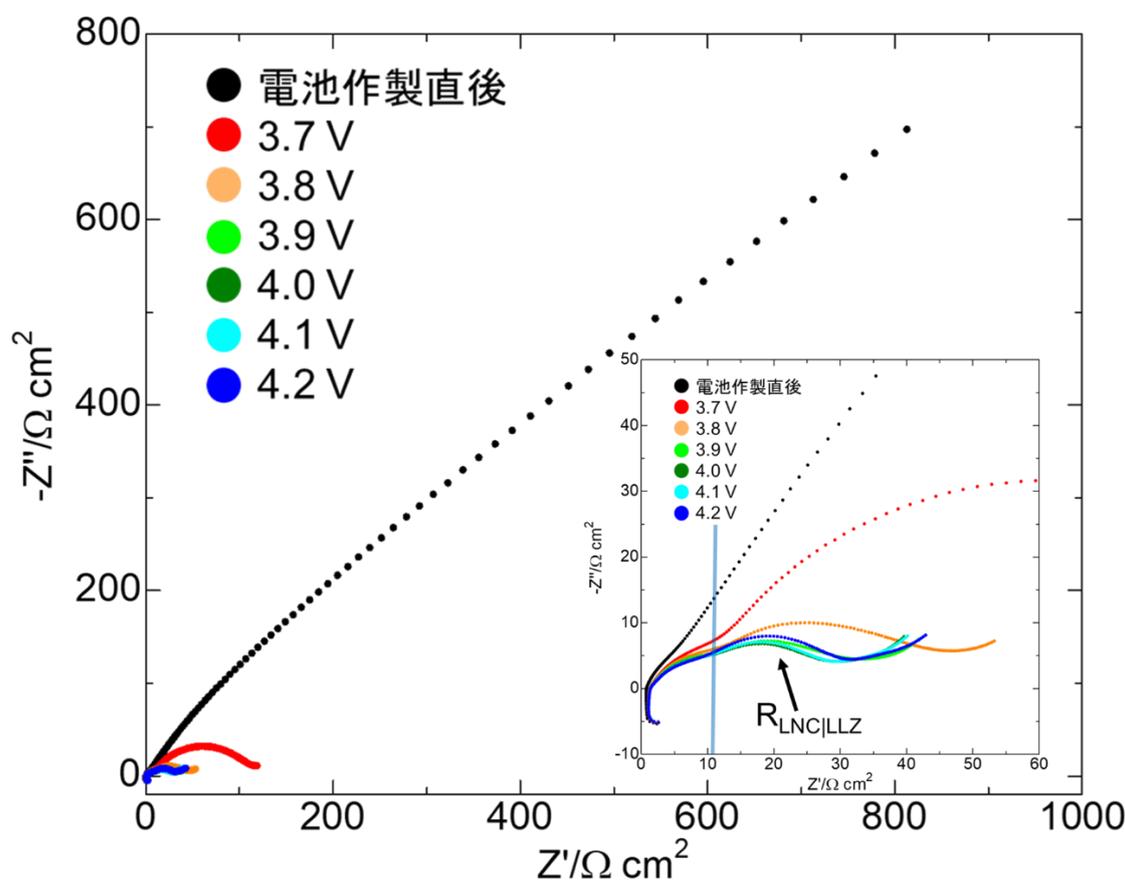


図 3.4 複合正極焼結体モデル電池の各充電電位におけるナイキストプロット

図 3.4 より、複合正極焼結体モデル電池の場合、3.8 V で界面抵抗が 25.1 Ω

cm²であり、3.9 V以降も界面抵抗の減少する傾向が見られ、4.0 Vでもっとも低い14.0 Ω cm²に達した。このことから、複合正極焼結体モデル電池の場合、電位の上昇に伴い界面抵抗が低下することがわかった。ここで、複合正極焼結体モデル電池で、電位が上昇するにつれて界面抵抗が単調に減少する傾向が見られた要因について考える。

一つ目は、LNCが電位の上昇とともにLiイオン伝導性が良くなったためと考えられる。Montoroらは、定電流間欠滴定(GITT法)により、LNCのLi脱離量によるLiの自己拡散係数を算出しており、Liの脱離量が多くなるほど、Liの自己拡散係数が大きくなることを報告した(図3.5を参照)⁽⁴⁵⁾。したがって、電位が上昇、つまり、Li脱離量が増大するにつれてLNCのLiイオン伝導性が上昇し、LNCの抵抗が小さくなり、結果として界面抵抗が減少した可能性がある。

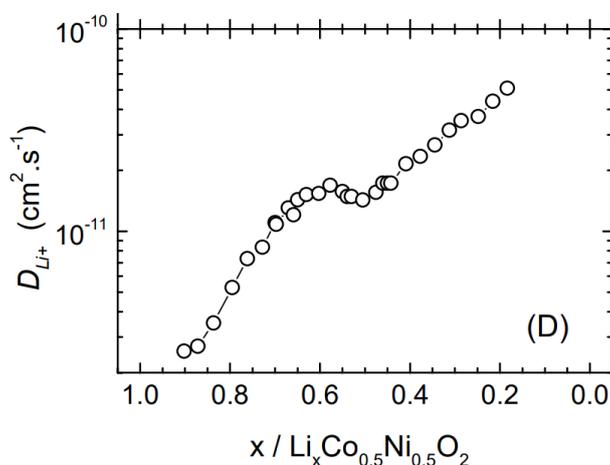


図 3.5 Li_xNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ の自己拡散定数⁽⁴²⁾

二つ目は、充電に伴う LNC の体積変化により、複合正極焼結体にクラックが入ったためと考えられる。Ohzuku らによって、LNC は低歪系活物質として報告されているが、充電電位 4.2 V 付近において、 a 軸の収縮と c 軸の膨張が見られる(図 3.6 を参照)⁽³⁷⁾。

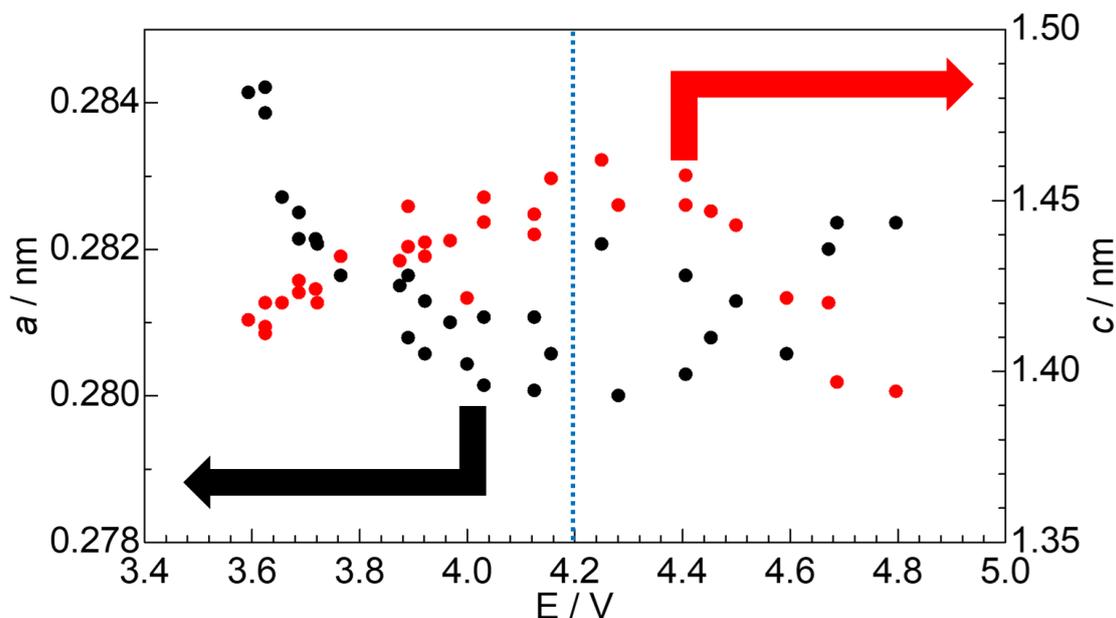


図 3.6 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の電位に対する a 軸と c 軸の関係

したがって、充電に伴う LNC の体積変化により、焼結体内部に応力がかかり、複合正極焼結体にクラック、特に電解液側の表面にクラックが入り、電解液がクラックを介して電極内に含侵し、インピーダンスが減少した可能性が考えられる。

以上のことが、複合正極焼結体モデル電池の電位の上昇に伴う界面抵抗の減少の要因として考えられる。この段階で、どの要因の可能性が高いか述べることは難しい。そこで、次の節の結果をもとに議論したいと思う。

次に、一括焼結型電池と複合正極焼結体モデル電池の各充電電位における界面抵抗の変化について比較する。図 3.7 に一括焼結型全固体電池と複合正極焼結体モデル電池の各充電電位に対する界面抵抗の変化を比較したものを示す。

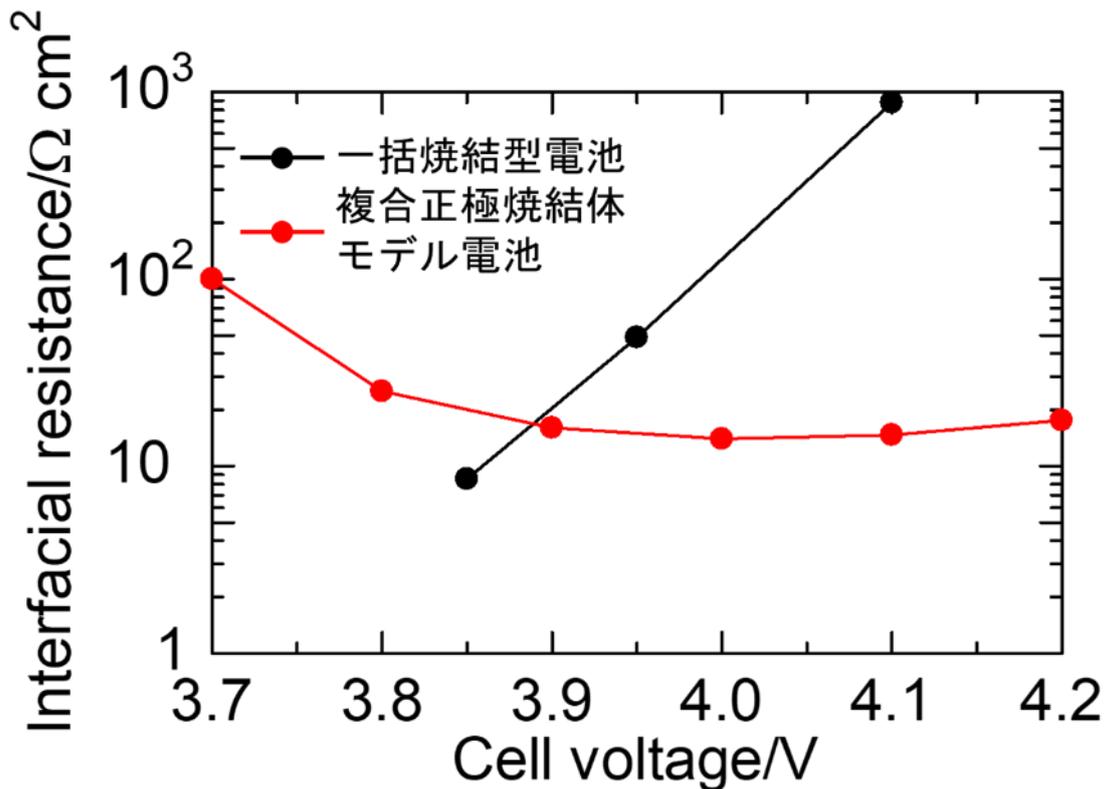


図 3.7 一括焼結型全固体電池とモデル電池の各充電電位における界面抵抗の変化

図 3.7 より、一括焼結型全固体電池の場合、3.85 V で界面抵抗が約 8.5 Ω cm²であったが、3.9 V 以降は増大に転じ、4.1 V で最大の 878 Ω cm²に達した。一方、複合正極焼結体モデル電池では、先ほど述べたとおり、電位が上昇するにつれて単調に減少する傾向が見られ、3.9 V 以降も急激な増大はみられず、4.1 V で約 14.7 Ω cm²であった。このように、一括焼結型全固体電池と複合正極焼結体モデル電池では、電位の上昇に伴う界面抵抗の挙動が異なる。ここで、表 3.1 でまとめたものをもとに、一括焼結型全固体電池における初回充電における抵抗増大の要因は、①複合正極電極内部での亀裂と②複合正極電極|固体電解質界面における亀裂である可能性が高い。

そこで、次の節で、各充電電位における結晶構造について XRD を用いて、微細構造について TEM を用いて観察することにより、一括焼結型電池の初回充電時の急激な抵抗増大の要因として絞られた①複合正極電極内部での亀裂と②複合正極電極|固体電解質界面における亀裂のどちらであるかについて調査を行う。

3.5 各充電電位における結晶構造と微細構造の変化

3.4 の節で、電位の上昇により、一括焼結型全固体電池では、3.9 V 以降で急激に界面抵抗が上昇し、複合正極焼結体モデル電池では、単調な減少の傾向が

見られた。各充電電位における界面抵抗の挙動が異なるため、一括焼結型全固体電池の初回充電時の急激な抵抗増大は、①複合正極電極内部での亀裂もしくは、②複合正極電極|固体電解質界面における亀裂によるものである可能性が高い。そこで、この節では、各充電電位における結晶構造と微細構造の変化に注目し、一括焼結型全固体電池の初回充電時にみられる抵抗増大の要因について調査を行った。結晶構造については XRD を用いて、微細構造については TEM により調査を行った。

まず初めに、各充電電位における結晶構造の変化について、図 3.8 で示す。

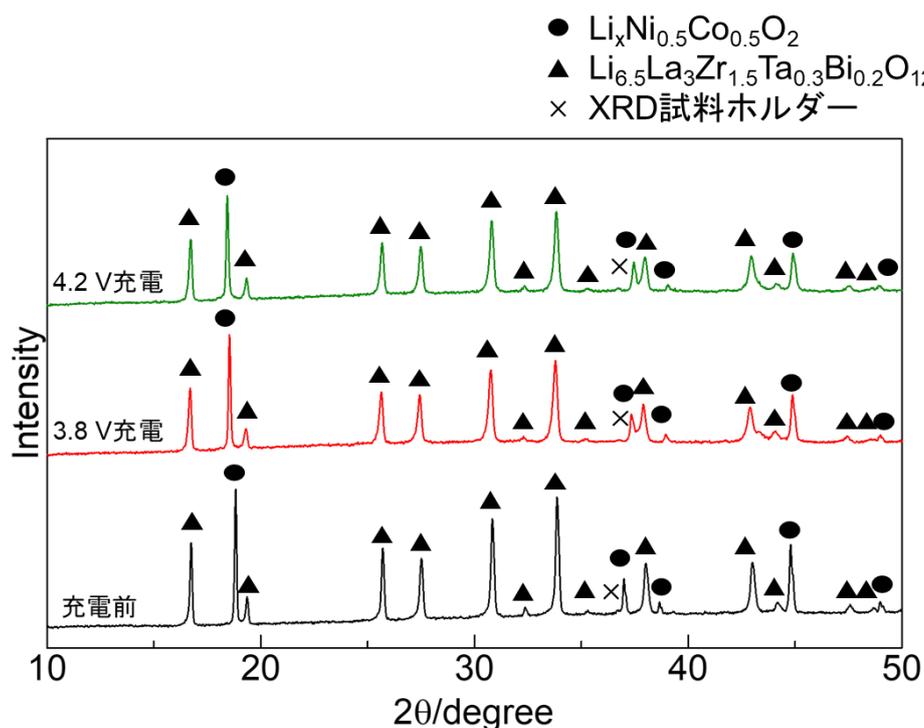


図 3.8 複合正極焼結体の各充電電位における XRD パターン

図 3.8 より、すべての試料において不純物のピークが確認されないことから、充電によって新たな不純物は形成されないことがわかった。また、層状岩塩構造($R\bar{3}m$)と立方晶ガーネット構造($Fd\bar{3}m$)に帰属されるピークが確認された。LNC の 003 回折線(18° 付近)に注目したものを図 3.9 に、ピーク位置から計算される LNC の c 軸の格子定数を表 3.2 に示す。

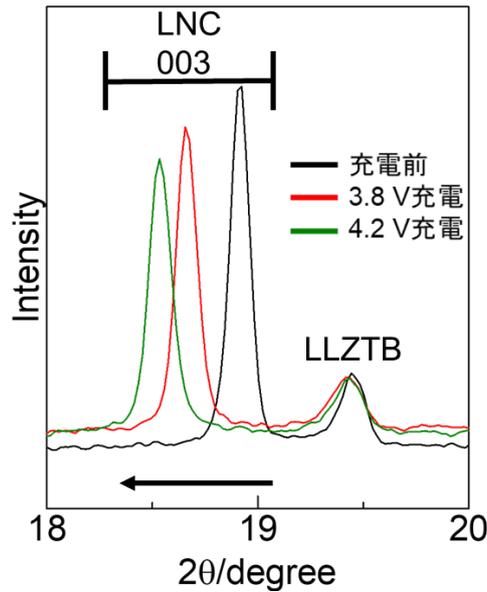


図 3.7 LNC 003 回折線に注目した各充電電位における XRD パターン

表 3.2 XRD のピーク位置から計算した c 軸の格子定数

	ピーク位置/degree	$c/\text{\AA}$
充電前	18.91	14.07
3.8 V 充電	18.65	14.26
4.2 V 充電	18.52	14.36

図 3.7 と表 3.2 より、充電電位が高くなるとともに、LNC の 003 回折線ピークが低角側へとシフトしていることがわかった。このことより、充電電位の上昇とともに LNC の c 軸が膨張していることが明らかとなった。活物質の体積変化は、複合正極焼結体内に応力を生み、亀裂の原因となりうる。

このことより、一括焼結型全固体電池の 3.9 V 以降にみられる急激な抵抗増大は、電位の上昇に伴う LNC の体積変化により、複合正極電極内または、複合正極電極|固体電解質間の亀裂が原因である可能性が高い。

次に、各充電電位における微細構造を確認するために TEM 観察を行った。図 3.8 に各充電電位における TEM 画像を示す。

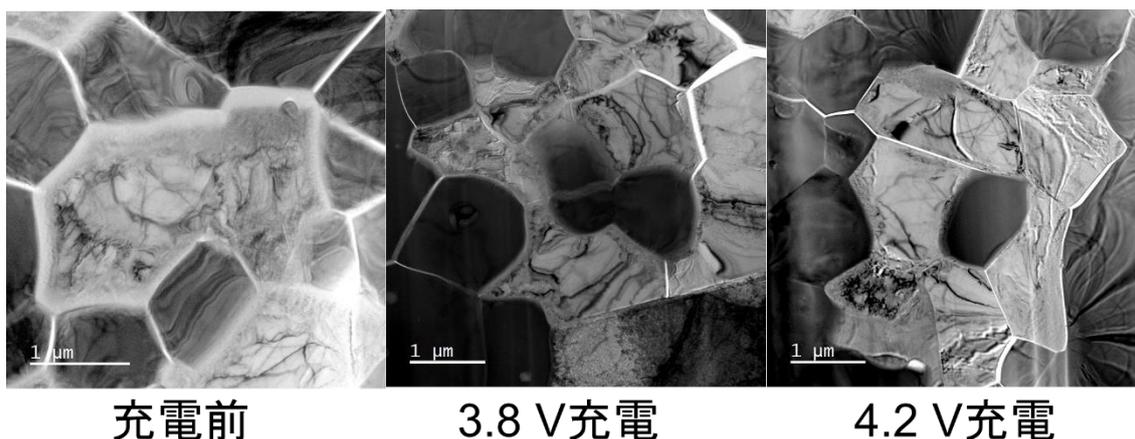


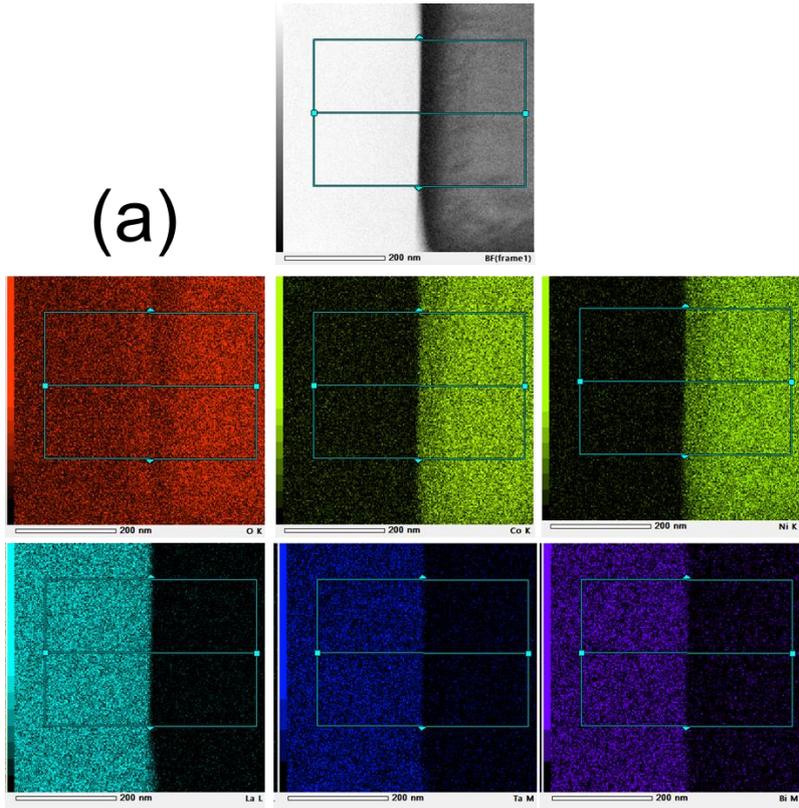
図 3.8 各充電電位における TEM 画像
(充電前(左)、3.8 V 充電(真ん中)、4.2 V 充電(右))

図 3.8 は TEM 像であるため、明るいほうが LNC で、暗いほうが LLZTB である。充電前の試料の LNC/LLZTB 界面に注目を見ると、LLZTB に接している LNC 粒子の縁がぼやけており、LNC のアモルファス化が予想される。これは、焼結によって、Co や Ni が LLZTB へと拡散したためだと考えられる。充電前と 3.8 V 充電、4.2 V 充電では LNC のアモルファス化した部分にほとんど変化が見られないため、今回の 3.9 V 以降での急激な界面抵抗の増大とは関係が低いと考えられるが、LNC と LLZTB の複合正極の特性に何らかの関与をしている可能性が高い。今後、この事象については、調査が必要だと考える。

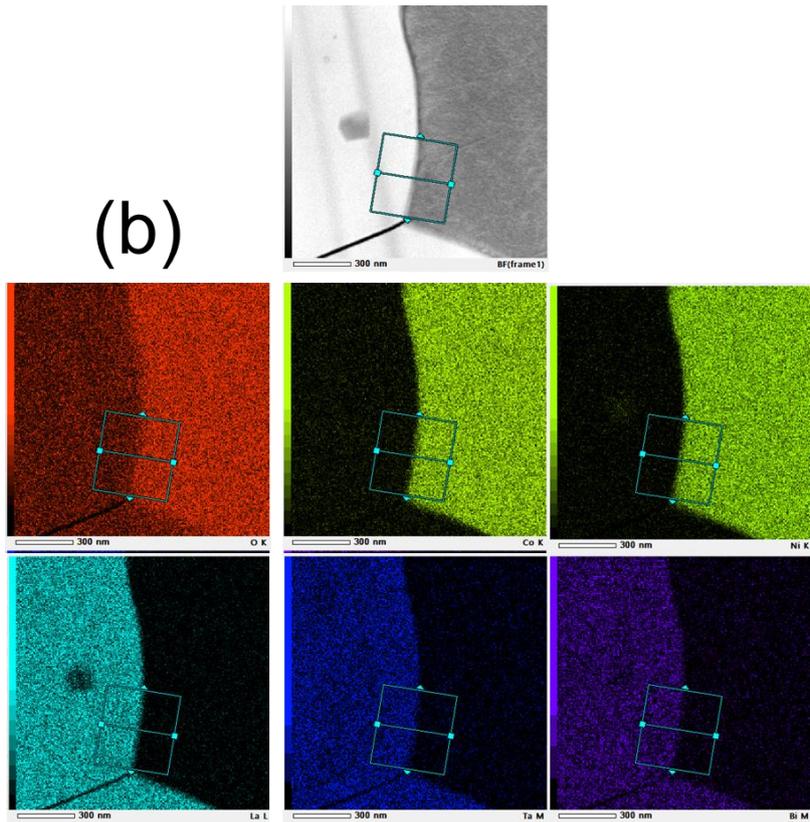
次に、充電前と 3.8 V 充電、4.2 V 充電における LNC/LLZTB 界面、LNC、LLZTB に注目してみると、これらの界面や各材料に亀裂は確認されなかった。3.8 V 充電時と 4.2 V 充電時に亀裂が見られるが、これは、試料加工時にできたものだと考えられる。

また、充電時に LNC と LLZTB が反応しているかを確認するために、各充電電位における TEM-EDS 観察を行った。TEM-EDS の画像を図 3.9 に示す。

(a)



(b)



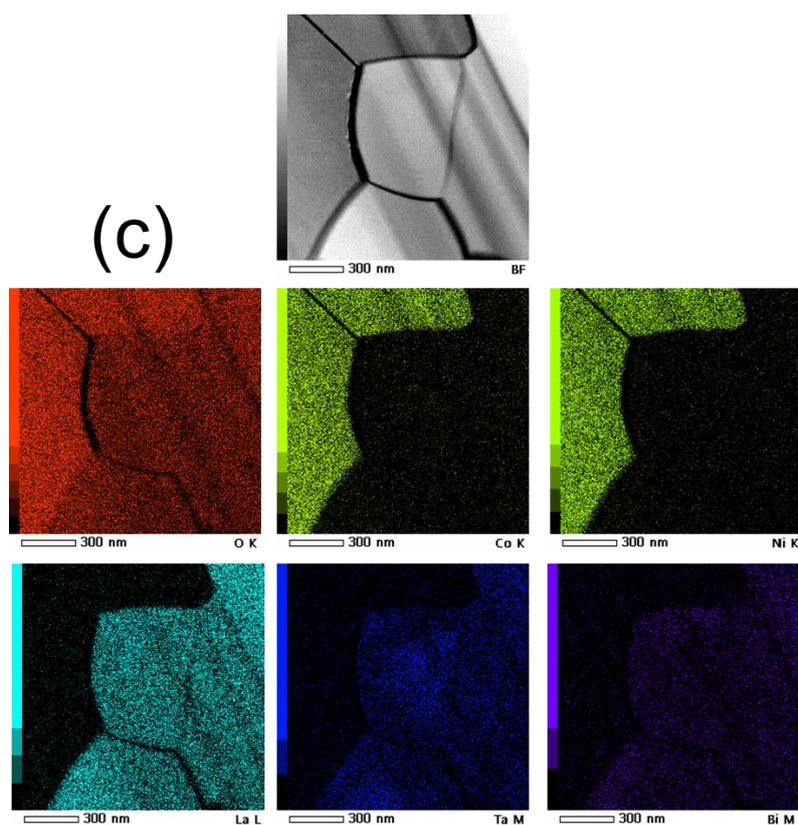


図 3.9 各充電電位における TEM-EDS 画像(充電前(a)、3.8 V 充電(b)、4.2 V 充電(c))

図 3.9 より、各充電電位において各元素の凝集はみられなかった。このことから、充電において新たな不純物相の発生や元素の拡散の可能性は低いと考えられる。つまり、材料の劣化や LNC と LLZTB 間の反応は起こっていないことが TEM-EDS からわかる。

図 3.8 と図 3.9 の結果をまとめると、各充電電位における複合正極焼結体内に亀裂が見られないこと、充電に伴う新たな不純物の形成や元素の拡散が見られないことがわかり、このことから一括焼結型全固体電池で確認された初回充電時の急激な抵抗増大は、電極内部の機械的な破壊や材料の劣化、LNC と LLZTB 間での反応が原因でないと考えられる。したがって、複合正極電極|固体電解質界面である可能性が非常に高い。

また、複合正極焼結体モデル電池でみられた各充電電位における界面抵抗の減少は、TEM 観察より複合正極焼結体に亀裂が見られないことから、電位が上昇に伴い、LNC の Li イオン伝導性が上昇し、LNC の抵抗が小さくなり、結果として界面抵抗が減少したためである可能性が高い。

以上のことから、一括焼結型全固体電池にみられる初回充電時の急激な抵抗増大は、複合正極電極|固体電解質間における亀裂によるものだと考えられる。したがって、全固体電池の初回充電時における急激な抵抗増加を抑制するため

には、複合正極電極層|固体電解質間の接合強度改善が有効であると考えられる。

3.6 本章のまとめ

本章では、一括焼結型全固体電池にみられる初回充電時の急激な抵抗増大の要因として、①複合正極電極内部での亀裂、②複合正極電極|固体電解質界面における亀裂、③充電時の材料の劣化、LNC と LLZTB 間の反応が考えられる。要因の推定のため、複合正極焼結体モデル電池を用いて調査を行った。本章では、複合正極焼結体のモデル電池としての妥当性ととも、各充電電位における結晶構造や微細構造、セル抵抗値の変化について調査をし、以下のような知見を得た。

1. 一括焼結型全固体電池と同様の焼結条件で焼結した複合正極焼結体は、一括焼結型全固体電池の結晶構造と同じ結晶構造をしており、不純物相は確認されなかった。また、微細構造を比較すると、一括焼結型電池と複合正極焼結体の微細構造も同様であることがわかった。したがって、今回作製した複合正極焼結体は、一括焼結型全固体電池に対するモデル電池として妥当であるものと考えられる。
2. 各充電電位における複合正極焼結体を用いたモデル電池のセル抵抗値の変化は、電位が上昇するとともに、界面抵抗が単調に減少する傾向が見られた。この要因として、LNC の充電電位の上昇に伴う「Li イオン伝導性が高くなったため」と「LNC の体積変化による複合正極焼結体の亀裂」が考えられる。また、3.9 V 以降で界面抵抗は増大に転じ、4.1 V では、最大の $878 \Omega \text{ cm}^2$ を示す一括焼結型全固体電池のセル抵抗の挙動と異なる。このことより、一括焼結型全固体電池の初回充電時における急激な抵抗増大の要因は、①複合正極電極内部での亀裂、または、②複合正極電極|固体電解質界面における亀裂である可能性が高い。
3. 各充電電位における複合正極焼結体の結晶構造解析から、電位の上昇とともに LNC の *c* 軸が膨張していることが確認され、複合正極内に応力がかかっていることが予想される。そのため、複合正極電極内または複合正極電極|固体電解質界面の亀裂が発生している可能性が高いことがわかった。
4. 各充電電位における複合正極焼結体の微細構造観察から、電位の上昇に伴う複合正極焼結体内部の亀裂の発生や充電に伴う新たな反応相の形成、元素の拡散は確認されなかった。このことより、一括焼結型全固体電池の初回充電時にみられる急激な抵抗増大の要因は、②複合正極電極|固体電解質界面の亀裂であると考えられる。

5. 1-4 より、一括焼結型全固体電池の初回充電時における急激な抵抗増大の要因は、電位の上昇に伴う LNC の体積変化による複合正極電極|固体電解質界面の亀裂である可能性が高い。このことから、一括焼結型全固体電池における急激な抵抗増大を抑制するためには、複合正極電極|固体電解質界面の接合強度改善が有効であることが示唆された。

第4章

自己放電の要因推定

4.1 緒言

本章では、複合正極焼結体モデル電池を用いて一括焼結型全固体電池でみられる自己放電現象の要因について検討した。自己放電現象とは、電池に蓄えられた電気の量が時間経過に伴い、少しずつ減少する現象である。一括焼結型全固体電池において、自己放電が確認された。また、自己放電後は、抵抗が増大し、容量が低下したことがわかっている。したがって、電池特性向上のために、自己放電現象の要因究明が必要である。自己放電現象の要因として、①電解質の電子リーク②電極内部の酸化反応が考えられる。そこで、本章では、複合正極焼結体モデル電池を用いて充電を行い、4.2 V 充電終了後、充電状態で電池保存試験を行い、自己放電の要因を推定した後、3.8 V と 4.2 V 充電した電池を分解し、Ar 中 200°C で加熱することで、複合正極電極内部での自己放電を促進させ、自己放電の要因の推定を行った。

4.2 複合正極焼結体モデル電池を用いた電池保存試験による自己放電の要因推定

本節では、一括焼結型全固体電池にみられる自己放電現象の要因を検討するために、複合正極焼結体モデル電池を用いて、4.2 V 充電後、充電状態で電池保存試験を行い、要因の推察を行った。

まず初めに、実験結果から想定される要因について、表 4.1 に示す。

表 4.1 本実験の結果から想定される要因

	自己放電がみられる	自己放電がみられない
電解質の電子リーク	○	○
電極内部での酸化反応	○	×

表 4.1 のように、実験の結果から想定される自己放電の要因をまとめることができる。この表 4.1 をもとに考察を進めていく。

次に、複合正極焼結体モデル電池を用いた 4.2 V 充電状態での自己放電現象について述べていく。図 4.1 に複合正極焼結体モデル電池における時間経過に伴う電位変化について示す。

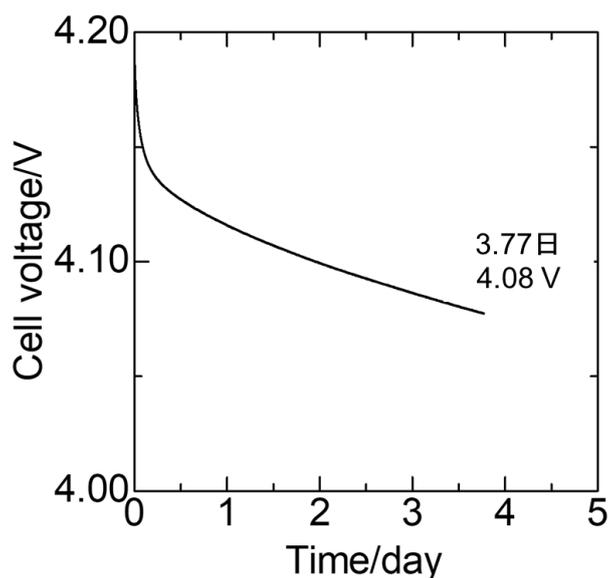


図 4.1 複合正極焼結体モデル電池における時間経過に伴う電位変化

図 4.1 より、複合正極焼結体モデル電池においても、充電状態で保存すると電位が緩やかに降下し、自己放電が確認された。このことより、表の 4.1 に基づき、一括焼結型全固体電池の自己放電現象の要因は、①電解質の電子リークまたは、②電極内部での酸化反応のどちらかであり、この実験だけでは、要因を推定することができなかった。

そこで次の節以降で、初めに、各充電電位における結晶構造の変化を調査し、その後、一括焼結型全固体電池の自己放電の要因は②電極内部での酸化反応によるものだと仮定し、3.8 V と 4.2 V で充電した複合正極焼結体モデル電池を解体し、複合正極焼結体を Ar 中 200°C で加熱する実験を行い、自己放電の要因について調査を行った。

4.3 各充電電位における結晶構造への影響

4.2 の節では、一括焼結型全固体電池の自己放電現象の要因の推定を行うために、複合正極焼結体モデル電池を用いて、4.2 V 充電状態で電池保存試験を行った。その結果、一括焼結型全固体電池と同様、複合正極焼結体モデル電池でも、自己放電現象が確認された。このことから、一括焼結型全固体電池の自己放電現象の要因として、①電解質の電子リーク、②電極内部での酸化反応のどちらの可能性も否定することができなかった。そこで本節では、3.8 V 充電試料と 4.2 V 充電試料を用意し、各充電電位における結晶構造への影響を調査した。

充電前と 3.8 V 充電した試料、4.2 V 充電した試料の XRD パターンと LNC の 003 回折線を拡大した XRD パターンを図 4.2 に示す。

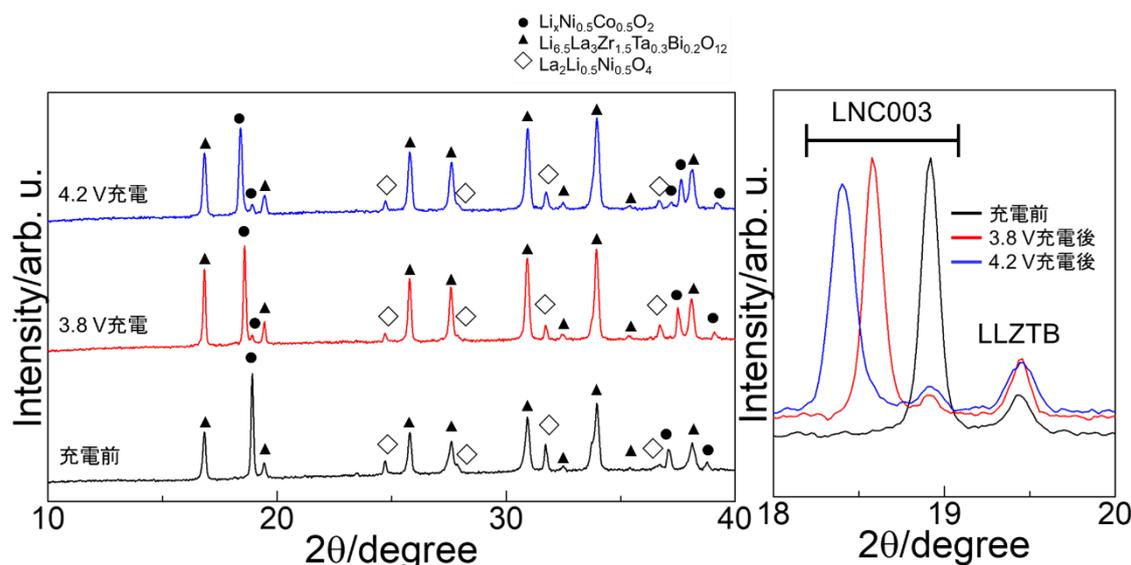


図 4.2 各充電電位における XRD パターン(左)と LNC003 回折線の拡大(右)

図 4.2 より、層状岩塩構造($R\bar{3}m$)と立方晶ガーネット構造($Fd\bar{3}m$)に帰属されるピークが確認された。また、 $La_2Li_{0.5}Ni_{0.5}O_4$ の不純物ピークが確認された。しかし、電位の上昇に伴う不純物の形成は起こらないことがわかった。また、LNC の 003 回折線に注目をする、電位の上昇に伴い LNC の 003 回折線が低角側にシフトしていることが確認された。このことより、LNC の c 軸が膨張していることがわかる。Ohzuku らによって報告された、LNC の c 軸の格子定数と $Li_{1-x}Ni_{0.5}Co_{0.5}O_2$ の x の関係に基づき、 c 軸の格子定数と $Li_xNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ の x の関係を表 4.2 に示す。

表 4.2 文献に基づく各充電電位における格子定数と $Li_xNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ の関係

	c/nm	x in $Li_xNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$
充電前	1.407	1.04
3.8 V 充電後	1.432	0.68
4.2 V 充電後	1.446	0.51

表 4.2 から、充電電位に応じて c 軸が膨張し、充電電位が高いほど、LNC の Li が抜けている(脱 Li 化している)ことがわかった。そこで次に、各充電電位における自己放電挙動への影響を調査した。

4.4 各充電電位における自己放電挙動への影響

4.3 の節では、各充電電位における結晶構造への影響について調査し、電位の上昇とともに、 c 軸の格子定数の膨張、Li 脱離量の増加を確認することができた。そこで、本節では、各充電電位における自己放電挙動への影響について調査した。

まず初めに、各充電電位における充電曲線を図 4.3 に、充電終了後の時間経過に伴う電位変化について、図 4.4 に示す。

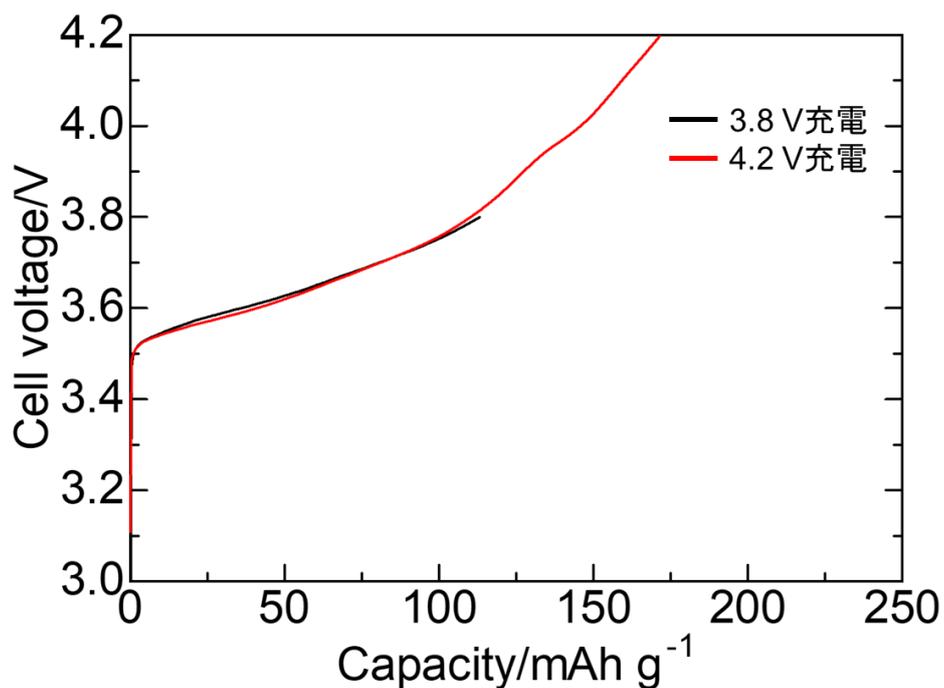


図 4.3 各充電電位における充電曲線

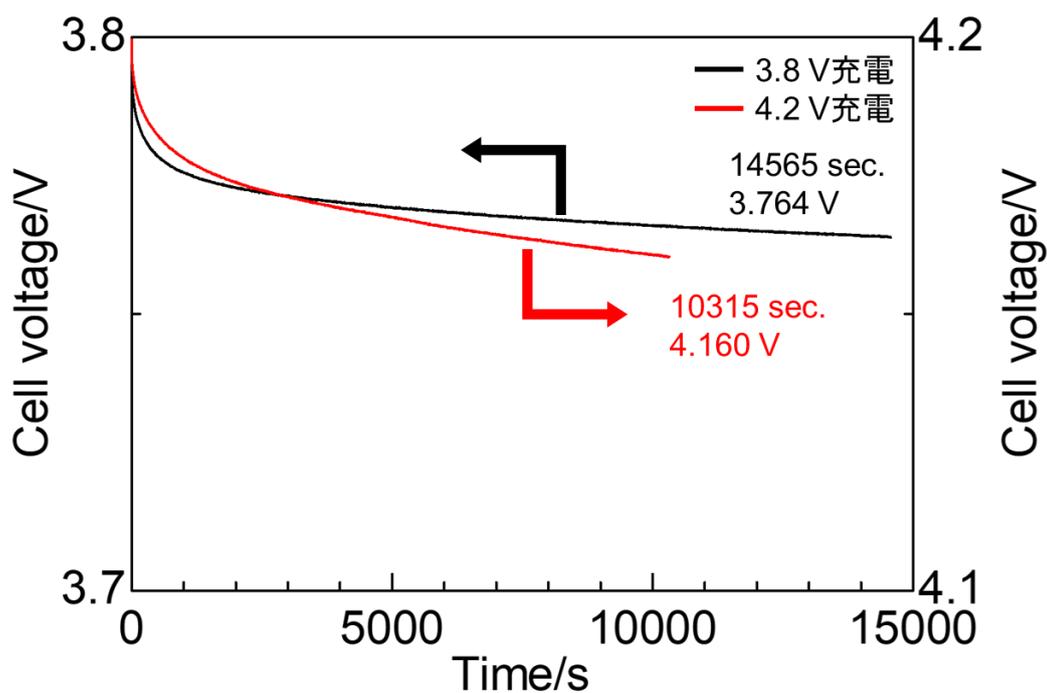


図 4.4 各充電電位における充電後の時間経過に伴う電位変化

図 4.3 より、3.8 V 充電時の容量は、113 mAh g⁻¹ で、4.2 V 充電時の容量は、171

mAh g^{-1} であることがわかった。また、両試料は、3.8 V 付近までの充電の挙動が似ており、このことから、3.8 V 充電用試料と 4.2 V 充電用試料は比較できる試料であるといえる。また、図 4.4 より、3.8 V では 14565 秒で 0.036 V 電位が降下しているのに対し、4.2 V では 10315 秒で 0.04 V 電位が降下していることがわかった。このことより、3.8 V 充電に比べ、4.2 V 充電は、電位変化がより大きいことがわかった。これは、4.2 V 充電のほうが、LNC 内の Li 脱離量が多いため、3.8 V に比べて、酸化反応する物質との Li の化学ポテンシャル差が大きいため、より速く酸化還元反応が進行したためであると考えられる。

そこで次の節で、自己放電現象の要因を電極内部での酸化反応であると仮定し、各充電電位の試料を加熱することで、自己放電を促進させることができると考え、Ar 中 200°C で熱処理を行い、充電電位で結晶構造がどのように変化するか調査した。

4.5 各充電電位における充電後の Ar 中熱処理による結晶構造への影響

4.5 の節で、充電に伴う不純物の形成が見られず、また、電位の上昇に伴い LNC の 003 回折線が低角側にシフトしていることが確認された。また、充電電位が高いほど、時間経過に伴う電位変化が大きいことがわかった。そこで、本節では、自己放電の要因が電極内部での酸化反応であると仮定し、充電後の複合正極焼結体を熱処理することで、自己放電を促進できると考え、各充電電位で充電後、セルを分解し、Ar が充填されたグローブボックスの中で、ホットプレートを用い、200°C で 2 時間加熱した。このことにより、自己放電を促進させ、LNC の 003 回折線のピークを追跡することで、自己放電の要因を調査する。

まず初めに、3.8 V 充電を行った試料の充電前と充電後、Ar 下 200°C 熱処理後の XRD パターンと LNC の 003 回折線を拡大した XRD パターンを図 4.5 に示す。

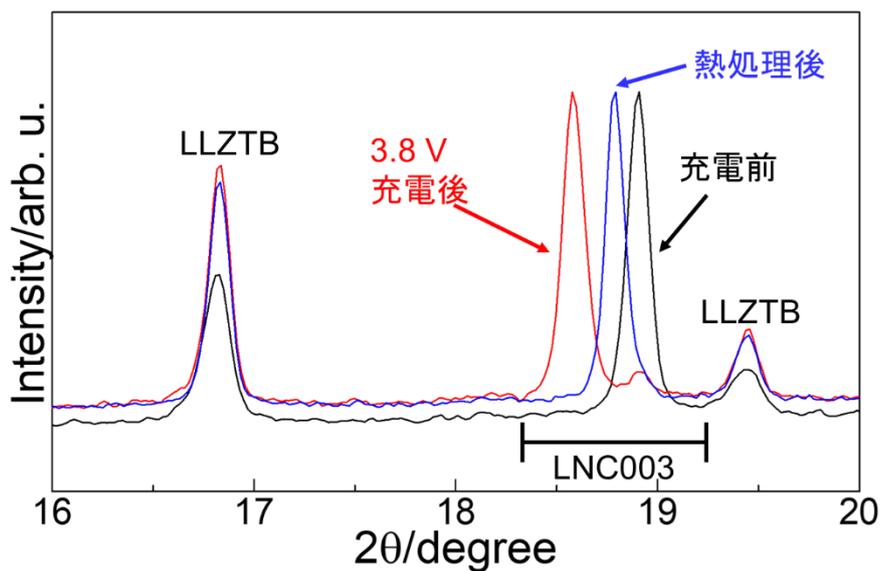
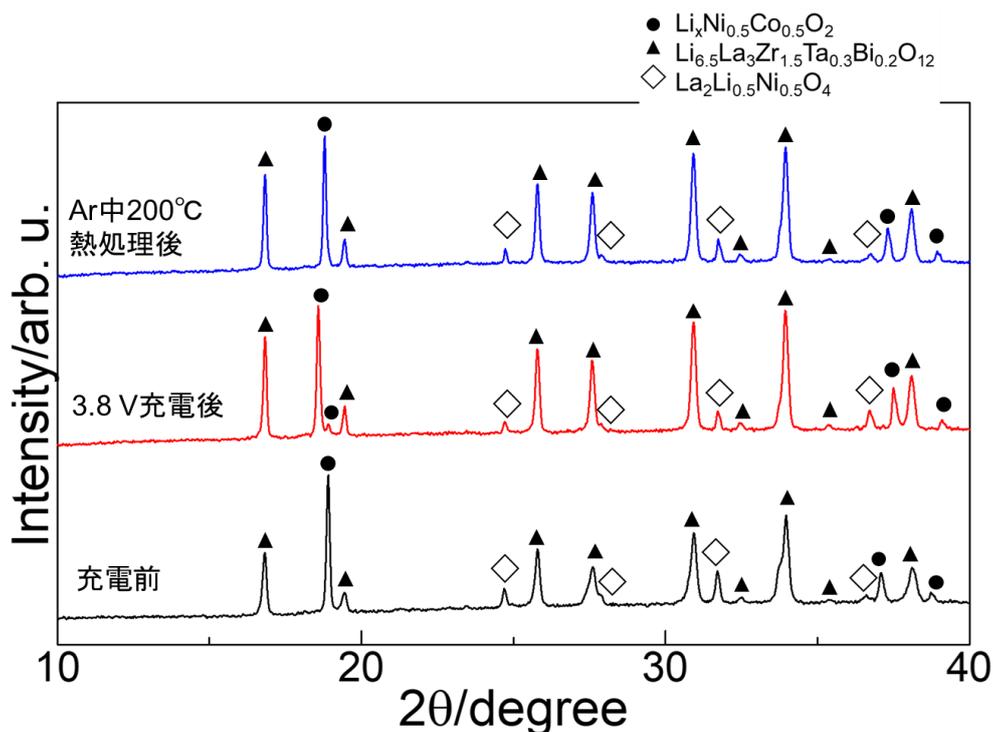


図 4.5 3.8 V 充電前後と熱処理後の XRD パターン(上)と LNC003 回折線の拡大図(下)

図 4.5 より、Ar 中 200°C 熱処理により新たな不純物相のピークが確認されなかった。このことより、Ar 中 200°C 熱処理によって不純物が形成されないことがわかった。また、層状岩塩構造($R\bar{3}m$)と立方晶ガーネット構造($Fd\bar{3}m$)に帰属されるピークは確認された。しかし、LNC の 003 回折ピークは、熱処理前に比べ、高角側にシフトしていることが確認された。これは、充電反応により脱 Li 化された LNC に、熱処理によって Li が挿入されたことを意味する。充電前後と Ar 中

200°C熱処理後の c 軸の格子定数と $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の関係を表 4.2 に示す。

表 4.3 3.8 V 充電前後と熱処理後における格子定数と $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の関係

	c/nm	x in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$
充電前	1.408	1.03
3.8 V 充電後	1.432	0.69
Ar 下 200°C熱処理後	1.416	0.91

表 4.3 から、充電に伴い c 軸の格子定数が増加し、Ar 中 200°C熱処理により、 c 軸の格子定数が減少することがわかる。LNC の Li 量は、充電に伴い脱 Li 化されるため減少するが、Ar 中 200°C熱処理により LNC の Li 量が増加していることがわかる。Ar 中 200°Cアニール前後の x の差 (Δx) は、0.22 となった。

次に、4.2 V 充電を行った試料の充電前と充電後、Ar 中 200°C熱処理後の XRD パターンを図 4.6 に、LNC の 003 回折線を拡大した XRD パターンを図 4.7 に示す。

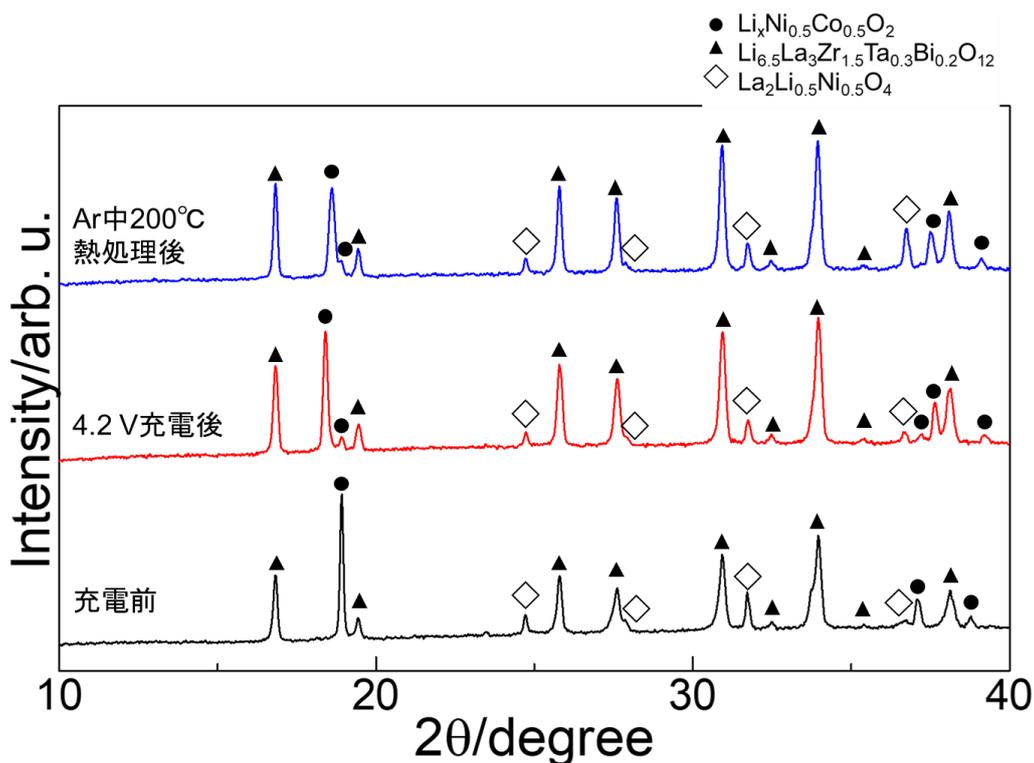


図 4.6 4.2 V 充電前後とアニール後の XRD パターン

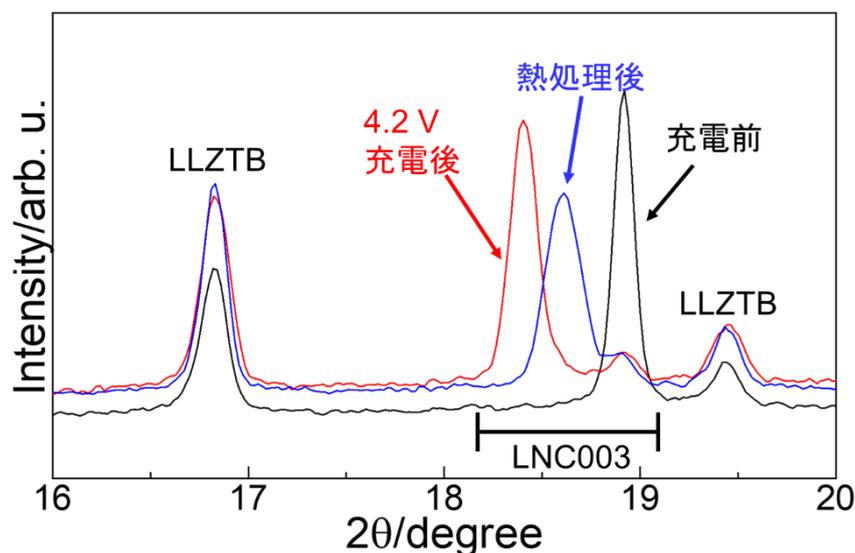


図 4.7 4.2 V 充電前後とアニール後の LNC003 回折線の拡大図

図 4.6 より、Ar 中 200°C 熱処理によって、新たな不純物相のピークが確認されなかった。このことより、Ar 中 200°C 熱処理によって不純物が形成されないことがわかった。また、層状岩塩構造($R\bar{3}m$)と立方晶ガーネット構造($Fd\bar{3}m$)に帰属されるピークは確認された。しかし、LNC の 003 回折ピークは、熱処理前に比べ、高角側にシフトしていることが確認され、3.8 V と同様の挙動をしている。充電前後と Ar 下 200°C 熱処理後の c 軸の格子定数と $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の関係を表 4.4 に示す。

表 4.4 4.2 V 充電前後と熱処理後における格子定数と $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の関係

	c/nm	x in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$
充電前	1.407	1.04
4.2 V 充電後	1.446	0.51
Ar 中熱処理後	14.32	0.70

表 4.4 からも、充電に伴い c 軸の格子定数が増加し、Ar 中 200°C 熱処理により、 c 軸の格子定数が減少することがわかる。LNC の Li 量は、3.8 V と同様に、充電に伴い脱 Li 化されるため、減少するが、Ar 中 200°C 熱処理により LNC の Li 量が増加していることがわかる。Ar 中 200°C 熱処理前後の x の差(Δx)は、0.19 となった。

3.8 V 充電と 4.2 V 充電の結果から、Ar 中 200°C 熱処理を行うことによって、どちらにおいても、不純物は形成されず、LNC への Li の挿入に伴う高角側へのピークシフトが確認された。ここで、LNC への Li 供給源となりうるのは、固体

電解質である LLZTB と合成時に添加している過剰 Li だけである。

そこで、まず初めに、LNC への Li 供給源を LLZTB と仮定し、LLZTB からどれだけの Li 量を引き抜く必要があるのかを概算した。概算した結果を、表 4.5 に示す。

表 4.5 各充電電位における LNC への Li 供給量と
LLZTB が引き抜かれる Li の割合と組成

	Δx	引き抜かれる Li の割合/%	LLZTB の組成
3.8 V 充電	0.22	23	$\text{Li}_{5.0}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$
4.2 V 充電	0.19	20	$\text{Li}_{5.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$

表 4.5 の概算の結果、3.8 V 充電の場合は 23%、4.2 V の場合は 20%の LLZTB 内の Li を引き抜く必要がある。この場合、LLZTB の組成は、3.8 V の場合 $\text{Li}_{5.0}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ 、4.2 V の場合 $\text{Li}_{5.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ となる。Sakamoto らは、単相の立方晶 LLZ を形成するためには、LLZ に対する Li 量が 5.63-6.24 mol であり、それ以下になると不純物相が形成されると報告している⁽⁴⁶⁾。しかし、今回行った概算の結果では、5.63-6.24 の値を下回った結果となった。それにも関わらず、XRD パターンからは、不純物相のピークは確認されなかった。したがって、LNC の Li 供給源が LLZTB である可能性は低いと考えられる。また、Matsui らによって、Li 欠乏(脱 Li 化状態) LiCoO_2 とガーネット型固体電解質である $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ が接合している状態では、Li の化学ポテンシャルの差から、 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ から Li 欠乏(脱 Li 化状態) LiCoO_2 に Li が抽出され、その結果、200°C から $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ が分解され、高抵抗な相を形成することが報告された⁽⁴⁷⁾。しかし、3.8 V と 4.2 V を比較した場合、4.2 V 充電時のほうが、Li 脱離量が多いため、LLZ との Li の化学ポテンシャル差が大きくなり、 Δx の値は、3.8 V 充電の試料よりも大きい値となるはずである。しかし、今回の結果から、3.8 V と 4.2 V では Δx の値がほとんど変わらない。このことから、この可能性も低いと考えられる。以上のことから、LNC への Li 源が LLZTB である可能性が低いため、合成時に添加した過剰 Li の可能性が高い。

4.6 Ar 中熱処理時間と結晶構造の変化

4.5 の節で、Ar 中 200°C 熱処理を行うことにより、LNC の 003 回折線が高角側にシフトし、熱処理により脱リチウム化した LNC に Li が挿入されていること

がわかった。また、その LNC への Li 供給源として、合成時に添加した過剰 Li の可能性が高いことがわかった。そこで次に、4.2 V 充電の試料を用いて、熱処理を 2, 4, 6, 8, 10 時間(2 時間アニール処理を行い、XRD 測定を行う操作を計 5 回繰り返した)とし、Ar 中 200°C 熱処理時間と結晶構造の変化とともに、LNC への Li の挿入が終了した(LNC の 003 回折線のピークのシフトがなくなる)際の結晶構造についても調査した。

まず初めに、各熱処理時間における XRD パターンについて、図 4.8 に示す。

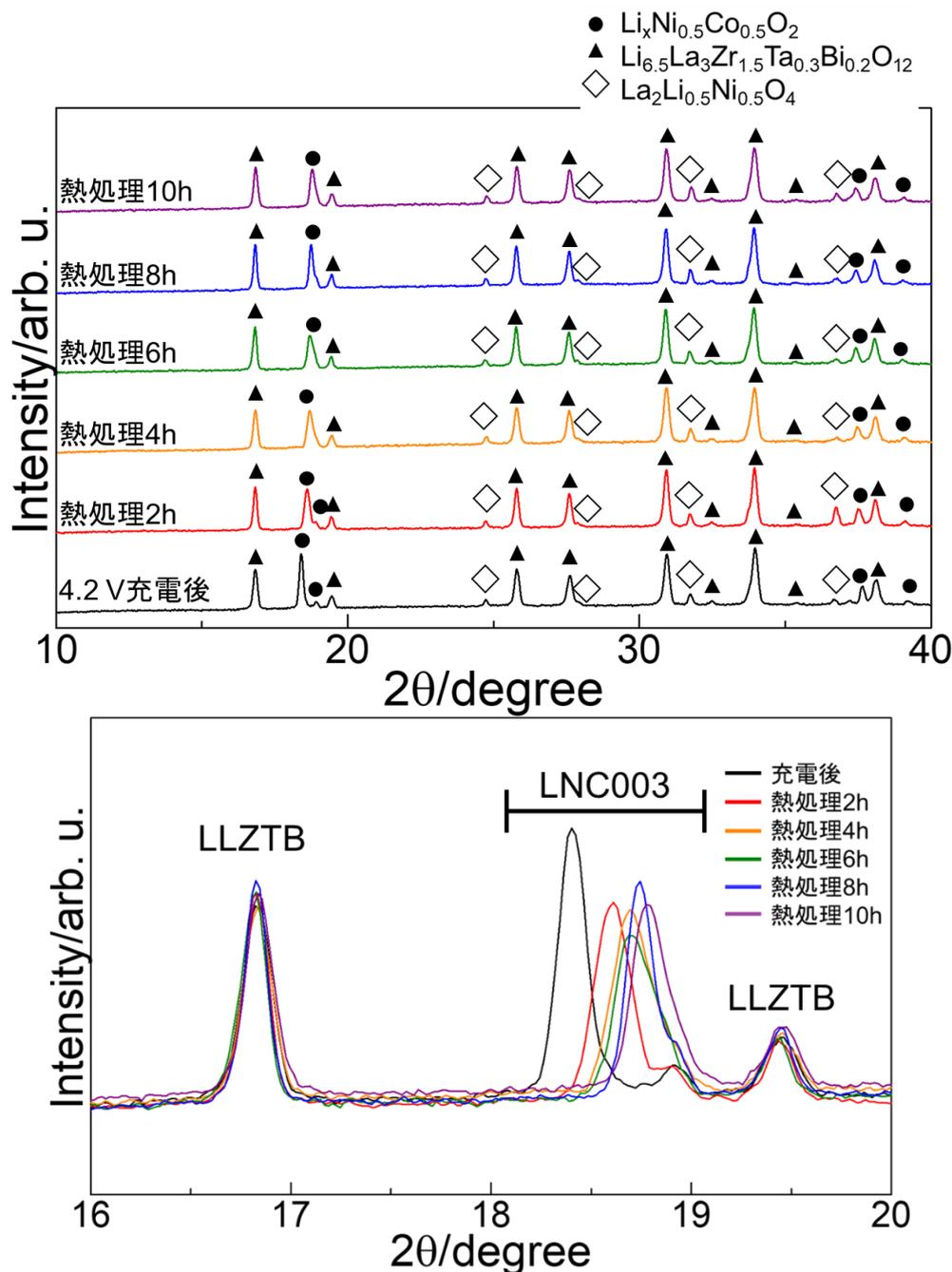


図 4.8 各熱処理温度における XRD パターン

図 4.8 より、Ar 中 200°C 熱処理時間による新たな不純物相のピークが確認されなかった。このことより、Ar 中 200°C 熱処理時間によって不純物が形成されないことがわかった。また、層状岩塩構造($R\bar{3}m$)と立方晶ガーネット構造($Fd\bar{3}m$)に帰属されるピークは確認された。LNC の 003 回折線に注目をする、熱処理時間の増加に伴い、高角側にシフトしていることがわかる。充電前後と Ar 中 200°C 熱処理時間に対する c 軸の格子定数と $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の関係を表 4.6 に示す。

表 4.6 4.2 V 充電後と熱処理時間における格子定数と $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の関係

	c/nm	x in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$
4.2 V 充電後	1.446	0.51
熱処理 2 時間	1.431	0.71
熱処理 4 時間	1.425	0.79
熱処理 6 時間	1.424	0.80
熱処理 8 時間	1.419	0.87
熱処理 10 時間	1.417	0.91

表 4.6 から、Ar 中 200°C 熱処理時間の増加に伴い、 c 軸の格子定数が減少することがわかる。それに伴い、LNC の Li 量は増加していることがわかる。したがって、Ar 中 200°C 熱処理 10 時間まで、LNC \rightarrow Li を供給する反応が進行していると考えられる。次に、Ar 中 200°C 熱処理 10 時間行う前後の XRD パターンを図 4.9 に示す。

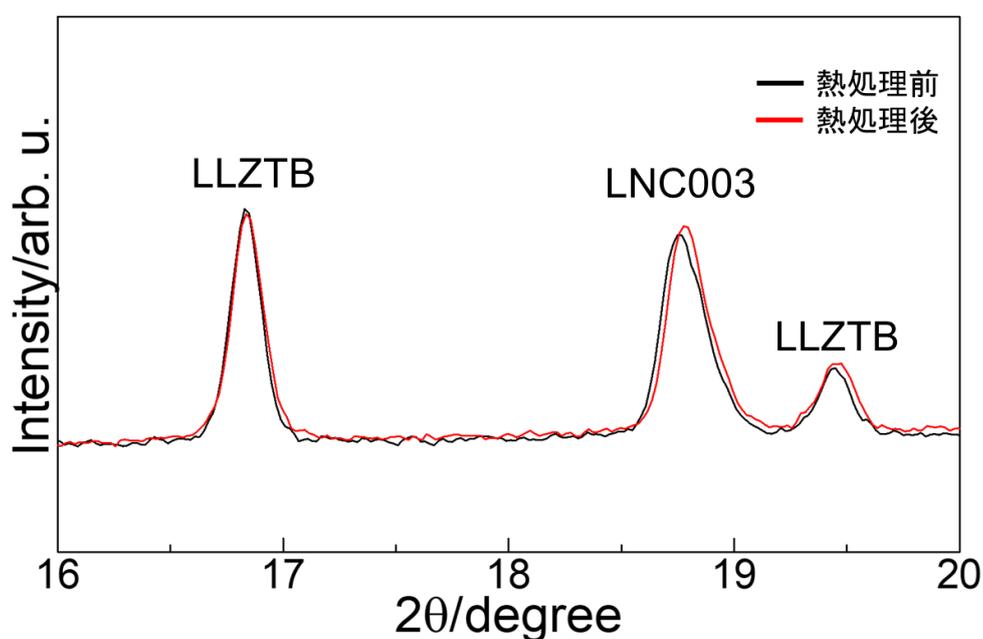


図 4.9 Ar 中 200°C 熱処理 10 時間の前後の XRD パターン

図 4.9 より、Ar 中 200°C 熱処理 10 時間の前後で、LNC の 003 回折線のシフトが見られなくなった。また、LNC の 003 回折線のピーク位置から算出される c 軸の格子定数も 1.417 nm で同じだった。このことより、Ar 中 200°C 熱処理 10 時間により、LNC への Li を挿入する反応がこれ以上進行しないと考えられる。この時、図 4.8 からわかる通り、LLZTB は分解されておらず、不純物相も確認することができない。したがって、XRD からは、LNC への Li を挿入する反応によるピークのシフトは確認されたが、その他の結晶構造の変化及び不純物相は確認することができなかった。そこで、次の節では、Ar 中 200°C 熱処理 10 時間行った試料でもう一度セルを組みなおし、セル抵抗の変化や充電後の時間経過に伴う電位変化を比較し、LNC への Li を挿入する反応がインピーダンスや電位変化にどのような影響を与えるのかを調査する。

4.7 Ar 中熱処理によるセル抵抗および自己放電挙動への影響

前の節で、Ar 中 200°C 熱処理を 10 時間行った結果、LNC への Li を挿入する反応がこれ以上進行しないことがわかった。しかし、XRD からは、LNC への Li を挿入する反応によるピークのシフトが確認されるだけであり、その他の結晶構造の変化や不純物相は確認することができなかった。そこで、本節では、Ar 中 200°C 熱処理を 10 時間し LNC の 003 回折線のピークのシフトが見られない試料でもう一度セルを組みなおし、Ar 中 200°C 熱処理によるセル抵抗および自己放電挙動へ影響について調査した。

まず初めに、4.2 V 充電後と Ar 中 200°C 10 時間熱処理後セルを組み立てたもののナイキストプロットを図 4.10 に示す。

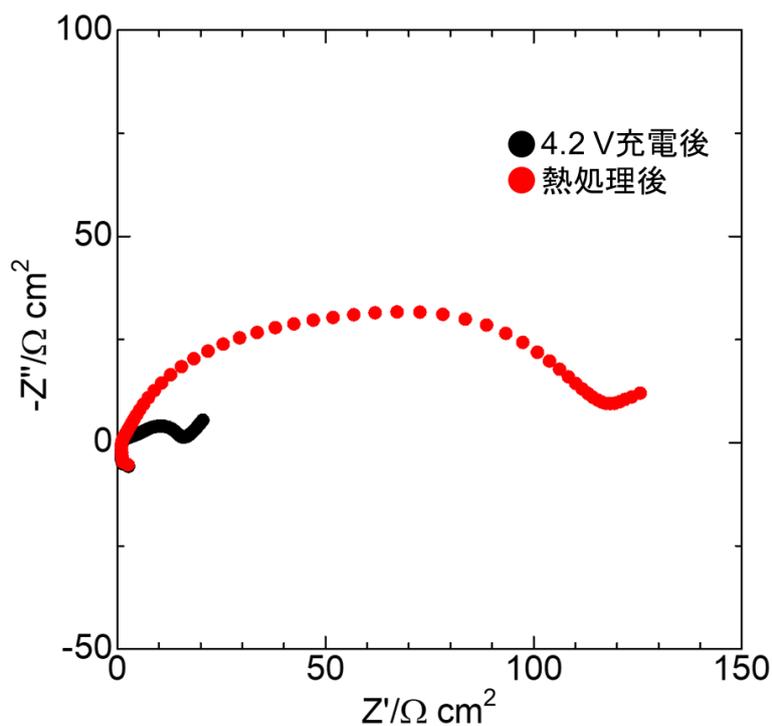


図 4.10 4.2 V 充電後と熱処理後のセルのナイキストプロット

図 4.10 より、LNC/LLZTB 界面抵抗が増大していることがわかる。これは、LNC へと Li が挿入される反応に伴う高抵抗成分が形成された可能性が高い。

次に、Ar 中 200°C 熱処理の前後の充電曲線を図 4.11 に、充電終了後の時間経過に伴う電位変化を図 4.12 に示す。

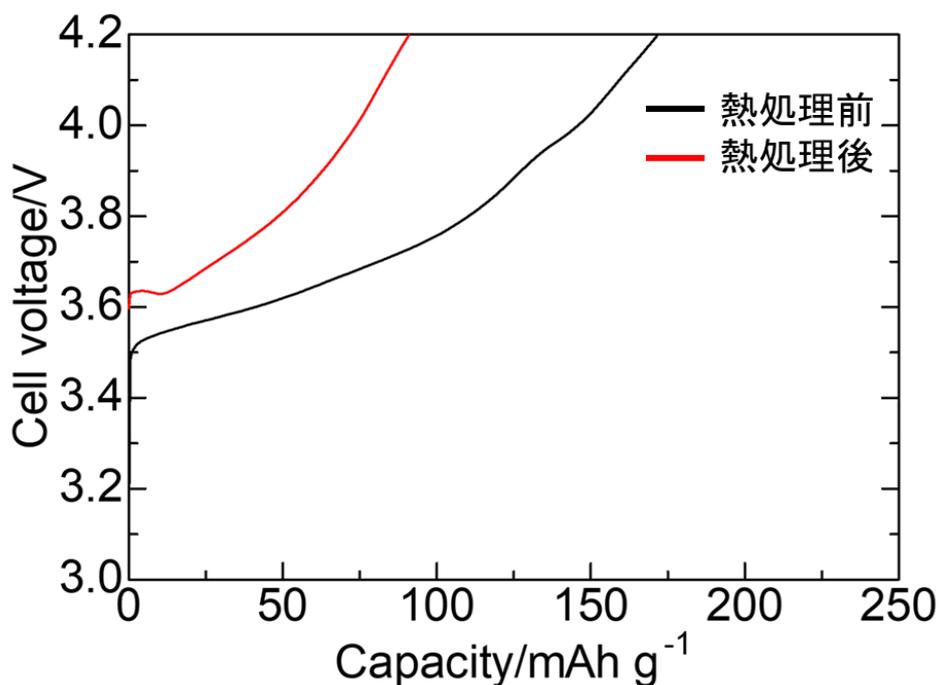


図 4.11 熱処理の前後における充電曲線

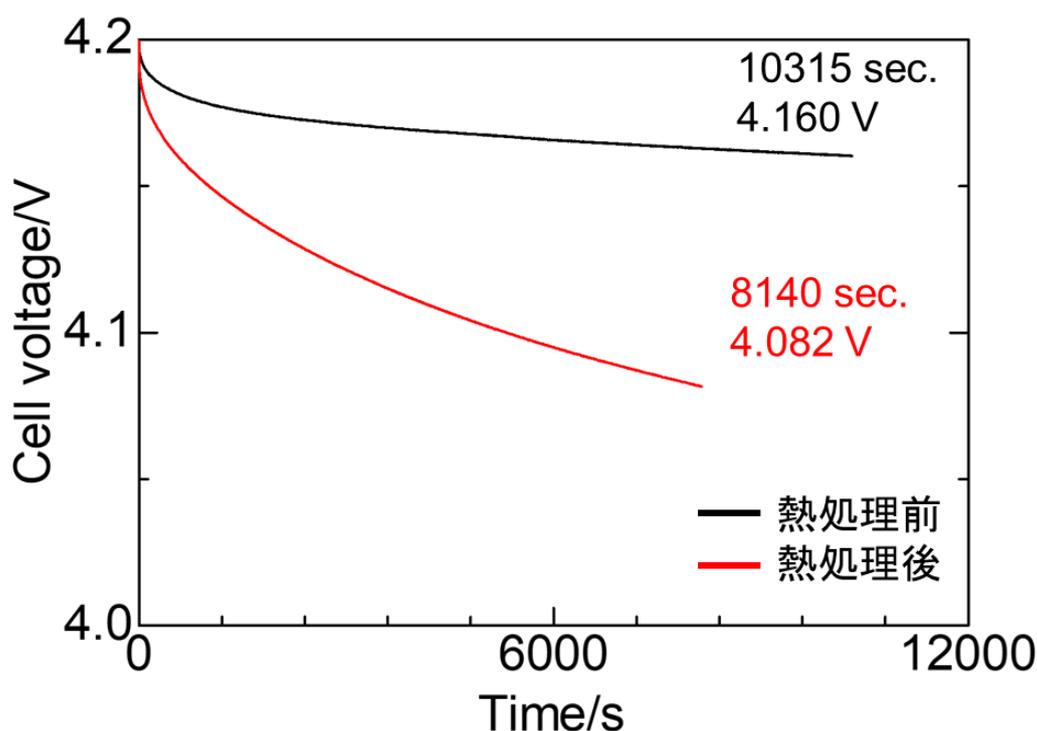


図 4.12 熱処理の前後における充電終了後の時間降下に伴う電位変化

図 4.11 の充電曲線から、熱処理前の容量が 171 mAh g^{-1} で、熱処理後の容量が 91 mAh g^{-1} であった。また、容量 25 mAh g^{-1} 以下の領域の充電曲線から、熱処理後の充電曲線で一時的な急激な電位の上昇がみられ、大きな過電圧が確認された。これは、熱処理によって形成された高抵抗相による影響だと考えられる。また、充電全体でも熱処理前の充電曲線の傾きに比べ、熱処理後の曲線の傾きが大きいことから、熱処理後に抵抗が増大していることがわかる。熱処理後の容量が熱処理前に比べ少ないのは、熱処理処理により、脱 Li 化された LNC すべてに Li が挿入されていないこととともにセル抵抗が高くなったためだと考えられる。また、図 4.12 の時間経過に伴う電位変化より、熱処理前の場合 10315 秒で 4.160 V、熱処理後の場合 8140 秒で 4.082 V であった。したがって、熱処理前に比べ、熱処理後はより電位が降下することがわかった。これは、充電曲線での考察と同様、熱処理によって形成した高抵抗相によるものだと考えられる。

4.2 V 充電後、Ar 中 200°C 熱処理後 4.2 V まで充電したもののナイキストプロットを図 4.13 に示す。

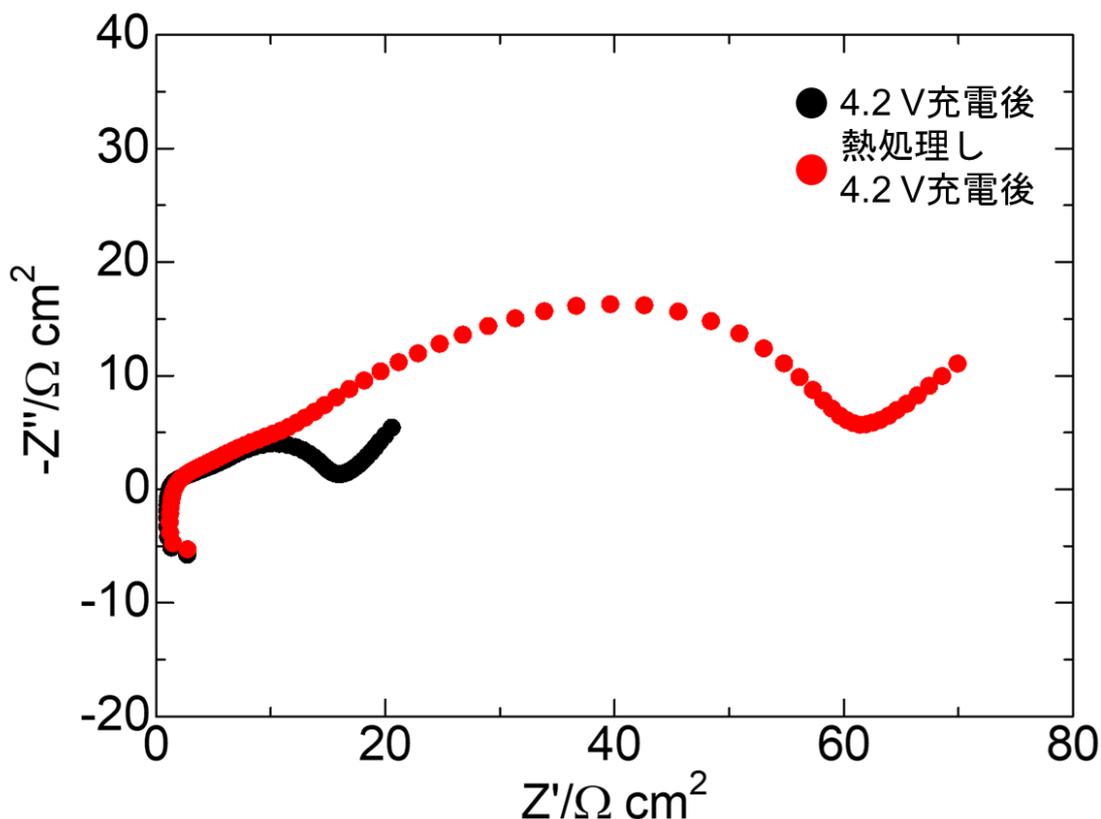


図 4.13 4.2 V 充電と熱処理後 4.2 V 充電のセルのナイキストプロット

図 4.13 より、Ar 中 200°C 熱処理後 4.2 V 充電した電池のほうがセル抵抗が大きいことがわかった。これは、Ar 中 200°C 熱処理をすることにより、何かしらの高抵抗成分が形成されたためだと考えられる。このことから、脱 Li 化した LNC への Li の挿入による反応により、高抵抗な相が形成されたと考えられる。

4.8 Ar 中熱処理による充電後の結晶構造への影響

4.7 の節で、Ar 中 200°C 熱処理を行うことにより、界面抵抗が高くなり、時間経過に伴う電位変化が大きくなることがわかった。そこで、本節では、Ar 中 200°C 熱処理の前後の充電後の結晶構造を比較し、Ar 中 200°C 熱処理によって、セル抵抗が増大した要因について調査する。Ar 中 200°C 熱処理前の充電後、Ar 中 200°C 熱処理 10 時間後、Ar 中 200°C 熱処理後の充電後の XRD パターンを、図 4.14 に示す。

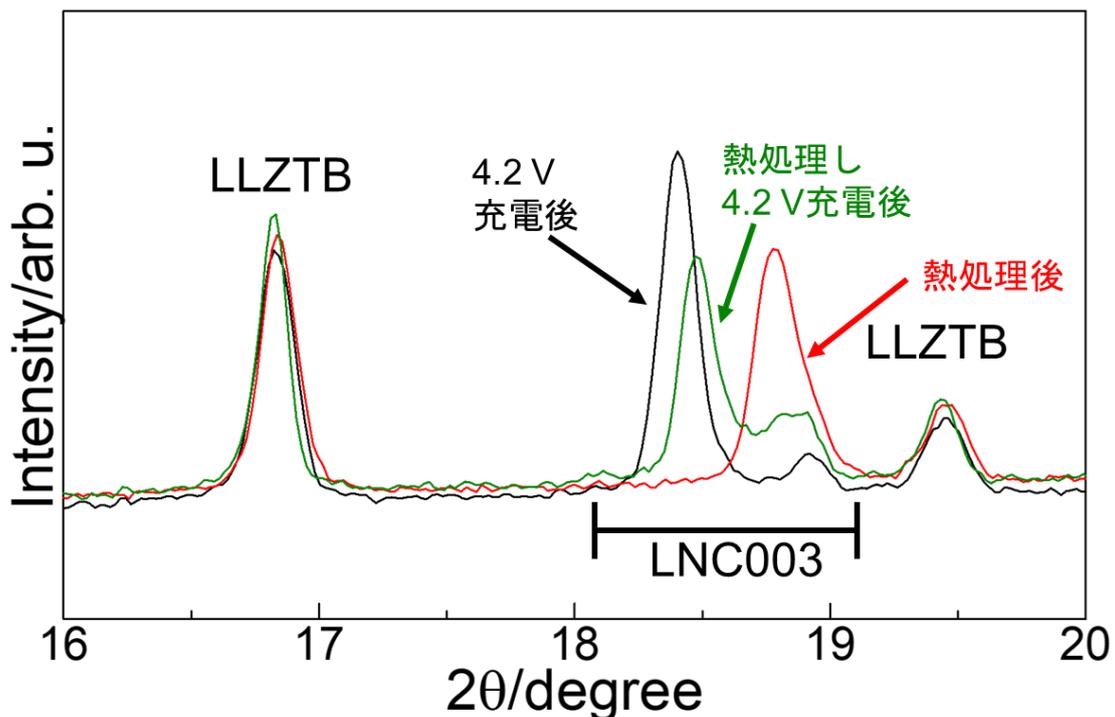


図 4.14 4.2 V 充電と熱処理後、熱処理後 4.2 V 充電時の XRD パターン

図 4.14 より、熱処理前後の充放電を行った試料は、充電に伴い LNC の 003 回折線が低角側にシフトしていることがわかった。注目すべきところは、充電反応に関与しない LNC の量である。Ar 中 200°C 熱処理後の試料では、熱処理前の試料に比べて、充電反応を起こしていない LNC のピーク強度が高い。ここで、充電反応を起こしているピークの積分強度(I_r)と充電反応を起こしていないピークの積分強度(I_n)の比をとったものを、表 4.7 に示す。

表 4.7 Ar 中 200°C 熱処理の前後の I_r と I_n の強度比

	積分強度比(I_n/I_r)
4.2 V 充電後	0.107
10 時間熱処理後 4.2 V 充電後	0.498

表 4.7 より、10 時間熱処理後 4.2 V 充電した試料のほうが、充電反応が進行していない LNC が多いことがわかる。これは、LNC と過剰 Li の酸化還元反応によりできた高抵抗相が LNC の Li イオンパスを遮断し、そのため、LNC の一部が Li の脱離ができない状態になり、充電反応が進行していない LNC の量が多くなったと考えられる。

これらのことから、自己放電現象は、Li 供給源である過剰 Li から LNC への Li の挿入の反応により起こっていることがわかった。また、この反応は、高抵

抗な相を形成し、LNC の充電反応を阻害することがわかった。したがって、自己放電現象を抑制するため、また電池特性を向上させるためには、過剰 Li を除去することが有効であると考えられる。

4.9 本章のまとめ

本章では、一括焼結型全固体電池にみられる自己放電現象の要因について、複合正極焼結体を用いたモデル電池を用いて調査した。自己放電現象の要因として考えられる電池内部での酸化反応について調査するために、Ar 中 200°C 熱処理を行い、結晶構造やセル抵抗、充電特性、時間経過に伴う電位の変化について調査し、以下のような知見を得た。

1. 各充電電位における充電後の時間経過に伴う電位変化では、充電電位が高いほど電位変化が大きいことがわかった。
2. Ar 中 200°C 熱処理を行うことによる結晶構造の変化は、LNC の 003 回折線ピークが高角側にシフトすることが確認された。これは、脱 Li 化された LNC へと Li が挿入される反応が進行していると考えられる。この時、Li 供給源は、固体電解質の LLZTB が合成時に添加された過剰 Li だけである。
3. Ar 中 200°C 熱処理を行うことによる LNC 以外の結晶構造の変化は、ほとんど見られず、新たに生成した反応相も確認されなかった。LLZTB の分解が見られなかったため、LNC への Li 供給源は、合成時に添加された過剰 Li である可能性が高い。
4. Ar 中 200°C 熱処理有無による充電後のセル抵抗では、熱処理を行った後のほうが、高抵抗になっていた。これは、LNC へ Li を挿入する反応により、高抵抗な反応相を形成したためだと考えられる。
5. Ar 中 200°C 熱処理の有無による充電後の結晶構造の変化では、Ar 中 200°C で熱処理した試料のほうが、未反応の LNC の割合が多いことがわかった。これは、LNC へ Li を挿入する反応により、高抵抗相が形成され、LNC の Li イオンパスを遮断し、一部の LNC が Li を脱離できなくなってしまったためだと考えられる。
6. 1-5 より、一括焼結型電池での自己放電挙動の要因は、LNC へ Li が挿入される反応が進行したためと考えられ、Li 供給源として合成時に添加された過剰 Li の可能性が高い。このことから、自己放電現象を抑制するため、また電池特性を向上するためには、過剰 Li の除去が有効な方法であると考えられる。

第 5 章

総括

5.1 本研究の総括

一括焼結型全固体電池は、各部材を積層し、すべてを同時に焼結するプロセスで作製された電池のことであり、プロセスが容易で、低コスト、大量生産が可能というメリットを持つ。しかし、高温焼結により反応相が形成するため、焼結の低減が必要不可欠である。酸化物系固体電解質である LLZ は、高い Li イオン伝導性と耐 Li 金属安定性の観点から、全固体電池の電解質として注目されているが、高温での焼結温度が必要である。この課題に対し、本研究室では、LLZ に Bi をドーピングすることにより焼結温度の低減を実現した。LLZ の焼結温度低減により、一括焼結型全固体電池の作製に成功した。しかし、充電上限電圧 4.2 V において、サイクル特性が悪いことがわかった。また、初回充電時の 3.9 V 以降で急激な界面抵抗増大がみられ、界面抵抗増大がサイクル特性に影響を与えていると考えられる。したがって、サイクル特性向上のために、界面抵抗増大の要因究明が必要となる。また、4.2 V 充電状態での電池保存試験を行うと、自己放電現象が確認された。また、自己放電後に抵抗が増大し容量が低下したことがわかった。したがって、電池特性を向上されるためには、自己放電の原因究明が必要となる。そこで、本研究では、複合正極焼結体モデル電池を用いて、一括焼結型全固体電池にみられる問題の要因の推定を行った。

第 1 章では、Li イオン電池の有用性および需要について言及したうえで、全固体電池のメリットや課題、現状について説明し、本研究で用いる一括焼結型全固体電池の課題と複合正極焼結体モデル電池によりわかることについて記述した。

第 2 章では、複合正極焼結体の作製方法および評価方法について記述した。

第 3 章では、一括焼結型全固体電池でみられる初回充電時の急激な抵抗増大の要因の推定を行った。複合正極焼結体モデル電池において、電位の上昇とともにセル抵抗の増大はみられず、また、各充電電位における TEM による微細構造から電極内部での亀裂はみられなかった。このことより、一括焼結型全固体電池にみられる初回充電時の急激な抵抗増大の要因は、充電に伴う LNC の体積変化による複合正極電極|固体電解質界面への亀裂であると考えられる。

第 4 章では、一括焼結型全固体電池でみられる自己放電現象の要因の推定を行った。複合正極焼結体モデル電池においても、自己放電現象が見られた。また、充電後の複合正極焼結体を Ar 中で熱処理し、複合正極焼結体内部での酸化反応を促進させることで、脱 Li 化した LNC へと Li が挿入される反応が確認され、また、LLZTB のピークは変化しなかった。このことより、一括焼結型全固体電池にみられる自己放電の要因は、合成時に添加された過剰 Li が脱 Li 化された LNC へと Li が挿入される反応が進行したためと考えられる。

5.2 今後の展望

本研究の結果より、2つのことを推定した。

1つ目は、一括焼結型全固体電池でみられる初回充電時にみられる抵抗増大の要因が、充電に伴う LNC の体積変化による複合正極電極|固体電解質界面への亀裂によるものと推定した。そのため、電池内部にかかる応力を緩和する物質選択が望ましい。例えば、活物質の体積変化がより少ない材料(無歪正極材料 $\text{Li}_2\text{Co}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ ⁽⁴⁸⁾、 $\text{Li}_{1+x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ ⁽⁴⁹⁾、 LiCaFeF_6 ⁽⁵⁰⁾など)の採用、または、複合正極電極|固体電解質界面に応力を緩和するために、LLZTB に LLZ よりも柔らかい電解質(ポリマー系固体電解質や硫化物系固体電解質)を混合させたハイブリッド固体電解質の採用または、バッファ層の使用などが必要となってくる。

2つ目は、一括焼結型全固体電池の自己放電現象の要因が、合成時に添加された過剰 Li であると推定された。そのため、LNC と LLZTB を合成する際の過剰 Li の量を調製する必要であり、各材料の過剰 Li 量を変化させ、自己放電がどのように変化するのかを調査する必要がある。また、LNC と LLZTB のどちらの過剰 Li が影響しているのかを調査するために、LNC 単独の焼結体で自己放電現象を確認する必要がある。

以上の検討により、サイクル特性の向上と、自己放電現象の抑制、自己放電による電池特性劣化の抑制を行うことができれば、一括焼結型全固体電池の実用化に大きく貢献できると考えられる。

参考文献

- (1) 気象省, “日本の年平均気温偏差の経年変化(1898~2023 年)”
- (2) 環境省, 脱炭素ポータル,
HP[https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/about/]
- (3) 経済産業省, “エネルギー白書 2023 年版”, 2023
- (4) 国立環境研究所, “日本の温室効果ガス排出量データ(1990~2022 年度)”
- (5) 内閣官房, 成長戦略会議(第 6 回)配布資料
- (6) 工藤徹一, 日比野光宏, 本間格, “リチウムイオン電池の科学ホスト・ゲスト系電極の物理化学からナノテク材料まで”, 2010
- (7) NEDO スマートコミュニティ・エネルギーシステム部 蓄電技術開発室、先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期)事業・プロジェクト概要, 2022.
- (8) 白石拓, “仕組み図解シリーズ最新二次電池が一番わかる”, 2020
- (9) 本山宗主, 山本貴之, 入山恭寿, “全固体 Li 電池の高性能化に向けた固体電解質の短絡機構の解明”, 応用物理, 第 89 巻, 第 4 号(2020)
- (10) Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno, M. Hirayama, *Electrochemistry*, **80**, 749(2012)
- (11) L. Zhou, N. Minafra, W. G. Zeier, F. Nazar, *Acc Chem. Res*, **54**, 2717(2021)
- (12) T. Schmaltz, F. Hartmann, T. Wicke, L. Weymann, C. Neef, J. Janel, *Adv. Energy Mater*, **13**, 2301886(2023)
- (13) L. Buannic, B. Orayech, J. M. L. D. Amo, J. Carrasco, N. A. Katcho, F. Aguesse, W. Manalastas, W. Zhang, J. Kilner, A. Llordés, *Chem. Mater.*, **29**, 1769-1778(2017)
- (14) M. Illbeigi, A. Fazlali, M. Kazazi, A. H. Mohammadi, *Solid State Ionics*, **289**, 180(2016)
- (15) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778(2007)
- (16) S. Toda, K. Ishiguro, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *Solid State Ionics*, **233**, 102 (2013).
- (17) J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, and J. Akimoto, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2046 (2009).
- (18) J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto and J. Akimoto, *Chem. Lett.*, **40**, 60 (2011).
- (19) Y. Matsuda, M. Matsui, N. Imanishi, *Netsu Sokutei*, **42**(2), 62(2015)
- (20) W. G. Zeier, *Dalton Trans.*, **43**, 16133 (2014).
- (21) J. Wakasugi, H. Munakata, and K. Kanamura, *Electrochem.*, **85**, 77 (2017)
- (22) R. Hongahally Basappa, T. Ito, T. Morimura, R. Bekarevich, K. Mitsuishi, and H. Yamada, *J. Power Sources*, **363**, 145(2017).
- (23) Y. Li, Y. Cao, and X. Guo, *Solid State Ionics*, **253**, 76 (2013).

- (24) R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **255**, 104–107 (2014).
- (25) Y. Matsuda, A. Sakaida, K. Sugimoto, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *Solid State Ionics*, **311**, 69-74 (2017).
- (26) 田代 歩夢:”全固体電池用 $\text{Li}_{6.8-x}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8-x}\text{Ta}_x\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ 固体電解質の Li イオン伝導性に粒界特性が及ぼす影響”, 九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー修士論文, 2023.
- (27) 菅野了次, 鈴木耕太, “全固体電池入門”, 2019
- (28) 守吉佑介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, “セラミックスの基礎科学”, 2012
- (29) 米屋勝利, 圧力技術, 第 30 巻第 2 号
- (30) S. Ohta, M. Kawakami, H. Nozaki, C. Yada, T. Saito, H. Iba, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 8989(2020).
- (31) 森田孝治, まてりあ, 第 53 巻, 第 1 号(2014)
- (32) A. M. Laptev, H. Zheng, M. Bram, M. Finsterbusch, O. Guillon, *Materials Letters*, 247, 155(2019)
- (33) M. Ihrig, M. Finsterbusch, A. M. Laptev, C. Tu, N. T. T. Tran, C. Lin, L. Kuo, R. Ye, Y. J. Sohn, P. Kaghazchi, S. Lin, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 11288(2022)
- (34) K. Watanabe, A. Tashiro, Y. Ichinose, S. Takeno, K. Suematsu, K. Mitsuishi, K. Shimanoe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **130**, 416–423 (2022).
- (35) E. M. Levin and R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **68** [2], 197(1964)
- (36) N. Hayashi, K. Watanabe, K. Shimanoe, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 2042-2053 (2023).
- (37) A. Ueda, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2010(1994)
- (38) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- (39) Ch. Marcilly, Ph. Courty and B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56(1970).
- (40) M. Kakihara, *J. Sol. Gel. Sci.*, **6**, 7(1996).
- (41) Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 20, 673(1991).
- (42) 末松 大暉, “正極支持型全固体 Li イオン電池に用いる焼結体正極に関する研究”, 九州大学総合理工学府修士論文, 2019.
- (43) K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 673 (1999)
- (44) H. Ikuta, *Electrochemistry*, **68**, 356(2000)
- (45) L. A. Montoro, J. M. Rosolen, *Electrochimica Acta*, **49**, 3243(2004)
- (46) E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, *Solid State Ionics*, **206**, 28(2012)
- (47) K. Onoue, A. Nasu, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Kobayashi, M. Matsui, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 52333(2023)

- (48) K. Ariyoshi, Y. Orikasa, K. Kajikawa, Y. Yamada, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 13641(2019)
- (49) A. Nakamura, Y. Gu, K. Taniguchi, N. Shibata, H. Takagi, Y. Ikuhara, *Chem. Mater.*, **27**, 938(2015)
- (50) L. de Biasi, G. Lieser, C. Dräger, S. Indris, J. Rana, G. Schumacher, R. Mönig, H. Ehrenberg, J. R. Binder, H. Geßwein, *J. Power Sources*, **362**, 192(2017)
- (51) L. Zhou, K. Park, X. Sun, F. Lalère, T. Adermann, P. Hartmann, L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.*, **4**, 265(2019)
- (52) M. A. Kraft, S. P. Culver, M. Calderon, F. Böcher, T. Krauskopf, A. Senyshyn, C. Dietrich, A. Zevalkink, J. Janek, W. G. Zeier, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 10909(2017)
- (53) M. Inagaki, K. Suzuki, S. Hori, K. Yoshino, N. Matsui, M. Yonemura, M. Hirayama, R. Kanno, *Chem. Mater.*, **31**, 3485(2019)
- (54) T. Yabuzaki, M. Sato, H. Kim, K. Watanabe, N. Matsui, K. Suzuki, S. Hori, K. Hikima, S. Obokata, H. Muto, A. Matsuda, R. Kanno, M. Hirayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **131**, 675(2023)
- (55) X. Tong, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, *Inorg. Chem.*, **54**, 3600(2015)
- (56) M. Matsui, K. Takahashi, K. Sakamoto, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Daiton Trans.*, **43**, 1019(2014)
- (57) F. Ma, E. Zhao, S. Zhu, W. Yan, D. Sun, Y. Jin, C. Nan, *Solid State Ionics*, **295**, 7(2016)
- (58) R. Chen, A. M. Nolan, J. Lu, J. Wang, X. Yu, Y. Mo, L. Chen, X. Huang, H. Li, *Joule*, **4**, 812(2020)
- (59) R. Dewees, H. Wang, *ChemSusChem*, **12**, 3713(2019)
- (60) 特願 2023-007251 「全固体リチウムイオン二次電池および全固体リチウムイオン二次電池の製造方法」

謝辞

修士課程の2年間、指導教員として修士研究を厳しくも優しく、わかるまで丁寧にご指導くださった九州大学総合理工学研究院准教授 渡邊 賢 先生に深く感謝を申し上げます。先生からご指摘、ご指導いただいた全てのことを忘れず、これから邁進してまいります。

研究への有益なノウハウをいただくとともに、進路や学校生活などにおいても丁寧にご指導くださった九州大学総合理工学研究院教授 島ノ江 憲剛 先生に心より感謝いたします。先生からいただいたお言葉を忘れず、これらからの生活に臨みたいと思います。

研究だけでなく、現在問題となっている出来事についても新たな見方や知見をいただくとともに、学校生活や体調管理に関してお気遣いいただきました九州大学総合理工学研究員准教授 末松 昂一 先生に厚く御礼を申し上げます。

本研究の遂行に際しまして、忙しい中ご協力をいただきました国立研究開発国立研究開発法人物質・材料研究機構 三石 和貴 先生ならびに篠田 啓介 先生に深く感謝いたします。

本研究室での生活の中で、多大なご指導およびご協力をいただきました竹野 慎一先輩、何 宗琦先輩、任 涛先輩、楊 浩月先輩、テクニカルスタッフの星野 朋美様、品川 優子様、事務や手続きなどにご協力してくださった吉田 賀代子様に感謝申し上げます。

同期として、切磋琢磨し、多くの刺激をいただいた國崎 隆盛氏、内藤 康太郎氏、梁川 利貴氏、Felipe Hiroshi Mashiba 氏に感謝申し上げます。

また、日常生活において多大なる協力をいただきました修士1年の小林 倫太郎、笹江 礼華、中嶋 慧介、学部4年の青木 駿介、紀 麟飛、楊 舒琪の島ノ江・渡邊・末松研究室の皆様にも深く御礼申し上げます。

最後に学生生活において、精神面や経済面などあらゆる面で支えてくださった家族、祖父母、親族の皆様にも深く感謝の意を表します。

令和6年2月9日