

高性能Liイオン電池用高密度焼結厚膜電極に関する研究

竹野, 慎一

<https://hdl.handle.net/2324/7363846>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



博士論文

高性能 Li イオン電池用高密度焼結厚膜電極に関する研究

竹野 慎一

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻

提出年月 2025 年 1 月

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	2
1.2 Li イオン二次電池	4
1.3 全固体リチウムイオン電池	7
1.4 高容量・高エネルギー密度化を目指した高密度焼結厚膜電極	9
1.5 高密度焼結厚膜電極の過去の研究	14
1.6 本研究の目的と概要	15
第 1 章参考文献	15
第 2 章 過剰 Li が LiCoO_2 高密度焼結厚膜電極に与える影響	22
2.1 緒言	23
2.2 実験	24
2.2.1 有機錯体法による前駆体合成	24
2.2.2 LiCoO_2 焼結体の作製	26
2.2.3 LiCoO_2 焼結体の嵩密度測定	26
2.2.4 焼結体の微細構造観察	26
2.2.5 X 線回折法による結晶構造解析	26
2.2.6 ^7Li MAS-NMR によるアンチサイト Li 欠陥の評価	27
2.2.7 ICP を用いた組成分析	27
2.2.8 電子伝導率評価	28
2.2.9 ESR 測定	29
2.2.10 電子ブロッキングセルを使用した Li イオン伝導率評価	29
2.2.11 充放電特性評価	30
2.3 結果	31
2.3.1 過剰 Li が結晶構造に及ぼす影響	31
2.3.2 過剰 Li が微細構造に及ぼす影響	32
2.3.3 過剰 Li が配向性に及ぼす影響	34
2.3.4 高温処理による組成ずれの検討	36
2.3.5 アンチサイト Li 欠陥の評価	37
2.3.6 過剰 Li が電子伝導性に与える影響	38
2.3.7 過剰 Li が Li イオン伝導性に与える影響	40
2.3.8 過剰 Li が充放電特性に与える影響	42

2.4	総括	47
2	章参考文献	49

第3章 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極

3.1	緒言	51
3.2	実験	52
3.2.1	材料合成	52
3.2.2	LLTO 焼結体の嵩密度測定	53
3.2.3	X線回折法による結晶構造解析	53
3.2.4	微細構造観察	53
3.2.5	電子・Li イオン伝導率評価	53
3.2.6	充放電特性評価	54
3.2.7	水素還元処理による電子伝導率制御	54
3.3	結果	55
3.3.1	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 焼結体の結晶構造評価・微細構造評価	55
3.3.2	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 焼結体の電子・Li イオン混合伝導性評価	56
3.3.3	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極の電極特性評価	58
3.3.4	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極水素還元の検討	64
3.3.5	Mn 置換が $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 焼結体の結晶構造・微細構造評価に及ぼす影響	66
3.3.6	Mn 置換が $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 焼結体の電子・Li イオン混合伝導性に及ぼす影響	68
3.3.7	Mn 置換 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極の電極特性評価	69
3.3.8	Mn 置換 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極の反応メカニズムの検討	72
3.4	総括	74
3	章参考文献	74

第4章 新規負極活物質： $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の Li 脱挿入挙動

4.1	緒言	77
4.2	実験	77
4.2.1	材料合成	77
4.2.2	$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体の嵩密度測定	78
4.2.3	X線回折法による結晶構造解析	78

4.2.4	微細構造観察	78
4.2.5	充放電特性評価	79
4.2.6	In-situ XRD を使用した充放電時の結晶構造解析	79
4.3	結果	79
4.3.1	$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造・微細構造評価	79
4.3.2	$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 高密度焼結厚膜電極の充放電特性評価	81
4.3.3	In-situ XRD を使用した充放電メカニズムの検討	84
4.3.4	$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の低作動電位の考察	87
4.4	総括	89
4	章参考文献	89
 第5章 結論		 90
5.1	総括	91
5.2	今後の方針	92

第 1 章

序論

1.1 研究背景

電池は、化学反応エネルギーを電気エネルギーに変換する蓄電デバイスである。電池は、放電のみ可能な一次電池と充電・放電可能な二次電池に大別される。二次電池は、モバイル機器のバッテリーとして利用されているだけでなく、電気自動車の電源やスマートグリッド用の定置型蓄電池として応用が進められている。種々の二次電池のなかでも、1985年に吉野彰氏らにより開発され、1991年に実用化[1]されたリチウムイオン電池は、高容量・高出力・長寿命等優れた特性を持つ二次電池として幅広く利用されている。現在もリチウムイオン電池の市場は拡大を続けており、富士経済が行った世界市場調査では、リチウムイオン二次電池の市場は2025年には2020年比で84.1%増、リチウムイオン電池材料市場は2020年の4.1倍となる12兆2312億円となると予測されている[2,3]。

近年はインターネットの発展とともにインターネットと家電等を接続したIoT(Internet of Things)技術の開発と実用化が進められている。IoTデバイスはインターネットに接続している対象物の状況を把握するため、センサデバイスや通信デバイスを数多く使用しており、これらのデバイスの電源として、小型のリチウムイオン二次電池の開発が重要視されている。その一つの候補として、基板上に正極、電解質、負極を気相法により積層した薄膜型全固体電池[4]が注目されており、その性能向上に向けて研究・開発が進められている。

また、2011年の東日本大震災や2024年の能登半島地震における電源喪失が社会問題となり、さらに30年以内の発生確率が70–80%といわれている南海トラフ地震に備えるため、高い信頼性、長期安定性に優れた大型の非常用電源の需要も高まっている。大型の定置用電源の高性能化は、カーボンニュートラル実現においても注目されている。世界154カ国・1地域が2050年までに二酸化炭素排出量を実質ゼロにするカーボンニュートラル社会を実現することを目標としており[5]、日本でも2050年までにカーボンニュートラル社会の実現を目指した「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」を打ち出している[6]。現在、太陽光発電や風力発電等の環境負荷の小さい再生可能エネルギーへの転換が進められており、2021年には国内の1次エネルギー10%を再生可能エネルギーが占めている[7]。また、日本政府は2030年までに再生可能エネルギーの国内エネルギー生産量に対する割合を、36~38%まで増加することを目標としている[8]。しかし、再生可能エネルギーは、時間帯・天候等の条件により発電量が変動することが課題となっているため、エネルギーを一時的に大型のリチウムイオン電池に貯蔵するシステムが提案されている[9]。さらに、カーボンニュートラルに加え、大気汚染問題に関わる排ガス規制[10–12]の観点から、ガソリン車から電気自動車あるいはハイブリッド車へのシフトが加速している。そのため、エンジンに替わる新たな自動車のキーコンポーネントとして、車載用二次電池

の研究開発が各国で進められている。NEDO(新エネルギー・産業総合開発機構)の先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第2期)[13,14]では、車載用バッテリーでは全固体リチウムイオン電池の導入が進むと予測している(図1.1)。また、

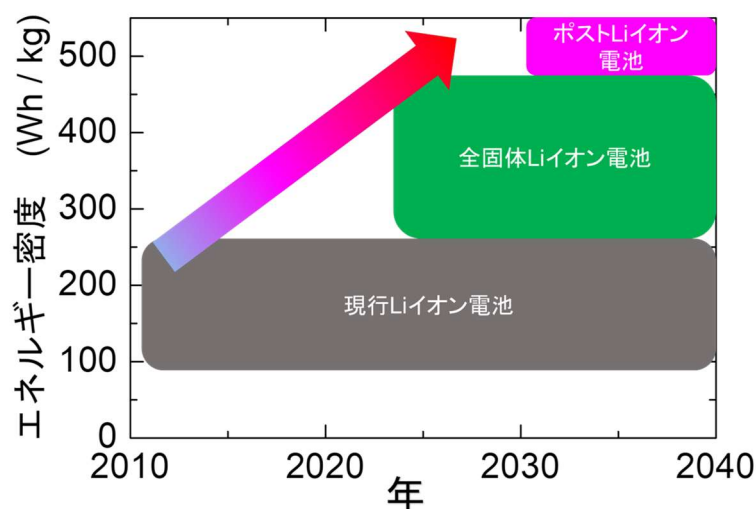


図1.1 車載用バッテリーの技術シフトの想定[13]

2030年までに 400 Wh kg^{-1} のエネルギー密度を実現するリチウムイオン電池を開発することを目標としている[14]。これは現状のエネルギー密度(最大 260 Wh kg^{-1} 程)と比較し高い水準となっている。また、NEDOが2050年のカーボンニュートラル実現に向け設置したグリーンイノベーション基金において現行リチウムイオン電池の倍以上のエネルギー密度である $700\text{--}800 \text{ Wh L}^{-1}$ のエネルギー密度を目標としており[15]、この基金に参加している日産自動車株式会社は 1000 Wh L^{-1} のセルの体積エネルギー密度を目標としている。この目標達成に向けて、新規電極材料の探索や電極厚膜化など様々な試みが進められている。なかでも、有機電解液の代わりに不燃性固体電解質を用いる全固体二次電池は、その高いエネルギー密度や高い安全性、幅広い動作温度といった利点があるため、二次電池界のゲームチェンジャーとして大きな注目を集めている。

このようにLiイオン電池は、電子機器やIoTデバイスに使用される小型のバッテリーだけでなく、大型の定置型蓄電池及び車載用の電源など需要が増大しており、リチウムイオン二次電池の高容量化・高エネルギー密度化は、重要な研究開発課題となっている。

本研究ではリチウムイオン電池の高容量化・高エネルギー密度化を可能とする新たな電極構造として、電荷を貯蔵する役割を担う活物質のみを高温で高密度焼結した「高密度焼結厚膜電極」に着目した。本論文では、高密度焼結厚膜電極に使用する活物質として、代表的な正極活物質であるコバルト酸リチウム(LiCoO_2)及び、高性能Liイオン伝導体であり酸化物固体電解質としての研究が進められている $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ を負極活物質として注目し、高密度焼結厚膜電極の高性能化に資する材料設計指針について検討した。以下に、リチウム二次電池の詳細や高密度焼結厚膜電極実現に向けたアプローチを概説したのち、本論文

の目的および構成を説明する。

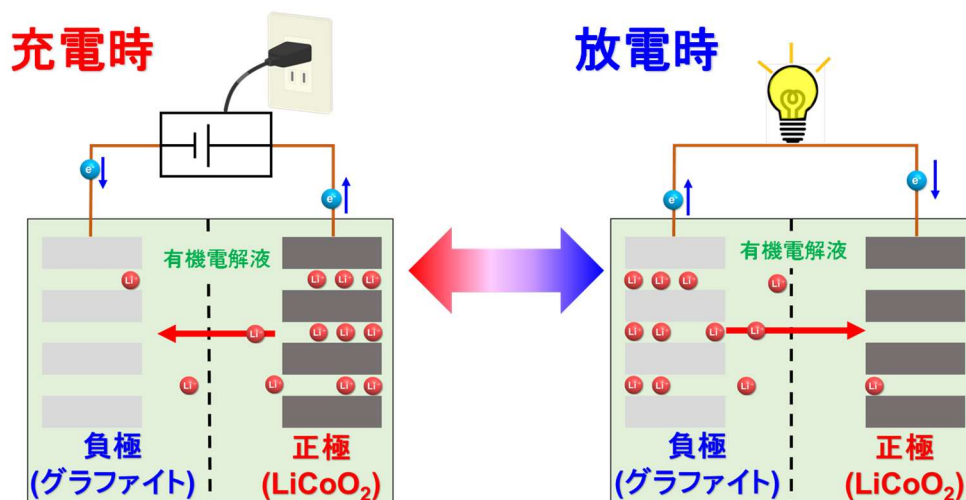
1.2 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は、充電が可能な二次電池に分類される。表 1.1 に各種二次電池の起電力・理論エネルギー密度の比較を示す。理論エネルギー密度は電池中の負極、正極活物質の総重量当たりの容量（容量密度）と起電力の積から導出しており、電解質やパッケージ等の数値を考慮していない理想的な数値である。鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池の平均起電力は 2 V 以下であるのに対し、リチウムイオン電池の起電力は 3.9 V と 2 倍近い起電力となる。また、重量エネルギー密度をみてもエネルギーオン電池は、その他の二次電池の 1.5~2.0 倍程度の値となるため、同体積、同重量の他の二次電池と比較して多くのエネルギーを貯蔵できる。すなわち、より軽く、より小さな電池で多くのエネルギーを蓄えることができる電池系であるため、モバイルデバイスの電源として広く利用されてきた。

表 1.1 二次電池の平均起電力及び理論エネルギー密度の比較[16]

電池名	平均起電力(V)	重量エネルギー密度 (Wh kg ⁻¹)
リチウムイオン電池	3.9	369
鉛蓄電池	2	167
ニッケル水素電池	1.3	211
ニッケルカドミウム電池	1.3	210

次に、リチウムイオン電池の原理について述べる。図 1.2 に、リチウムイオン二次電池の原理図を示す。リチウムイオン電池の主要な構成部材は正極、負極、電解質、集電体、セパレータである。正極、負極中に含まれる充放電反応により電荷を貯蔵する役割を担う材料を活物質と呼ぶ。図 1.2 に示すリチウムイオン電池は、代表的な活物質であるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)[17]とグラファイトを正極、負極の活物質として例示している。充電時、正極活物質であるコバルト酸リチウムの CoO₆ 八面体が連なった層の層間に位置する Li⁺が脱離し、電解液中を泳動したあと、負極活物質であるグラファイトの層間に挿入される。一方、放電時はグラファイト層間から Li⁺が脱離し、コバルト酸リチウムの CoO₆ 八面体が連なった層の層間に Li⁺が再度挿入される。このように、層状化合物の基本骨格を大きく変化させることなく、層間のイオンを脱挿入する反応をインターカレーション反応という。さらに層状化合物以外でもこのような Li の脱挿入反応がみられ、現在使用されているリチウムイオン電池の主な正極活物質として、



反応式

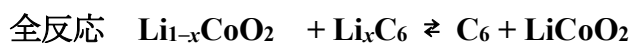
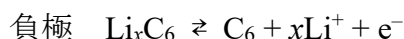
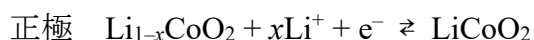


図 1.2 リチウムイオン電池の原理

LiCoO₂ の他に、LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂[18]、ニッケル-コバルト-マンガン三元系材料[19–21]やマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)[22]、リン酸鉄リチウム(LiFePO₄)[23]等が報告されている。また、近年では LiCoMnO₄[24]や LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄[25]のような従来の活物質よりも高い作動電位(約 5 V(vs.Li⁺/Li))を示す活物質の研究も報告されており、高エネルギー密度化の観点から注目されている。負極活物質としてはグラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ等のカーボン材料[26–27]の他にチタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)[28]や TiNb_xO_{2+2.5}[29]、Li_{0.1}La_{0.3}NbO₃[30]、Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃[31,32]等が挙げられる。これらの材料系は、理論容量が 175–744 mAh g⁻¹ 程度である一方、充放電に伴う活物質の体積変化が小さいといった特徴がある。一方、近年高容量化・高エネルギー密度化にむけて、高容量な活物質も多数報告されている(表 1.2)。In[33]、Sn[34]のような合金系材料、

表 1.2 主な負極活物質

分類	組成式	引用文献
インサージョン系	C _x (グラファイト)	[26]
	C _x (グラフェン)	[27]
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	[28]
	TiNb _x O _{2+2.5}	[29]
	Li _{0.1} La _{0.3} NbO ₃	[30]
	Li _{3x} La _{2/3-x} TiO ₃	[31,32]
合金系	In	[33]
	Sn	[34]
	Al	[35]
コンバージョン系	SnS	[36]
	MoS ₂	[37]
	MnO ₂	[38]
シリコン系	Si	[39]

SnS[36]や MoS₂[37]のような充放電反応中に別の材料に変化あるいは不均化し、再び充電または放電することにより、元の材料に戻るコンバージョン系材料、Si[39]等の材料も研究が進められている。これらの材料系では、充放電反応時に大きな体積変化を伴うため、サイクル特性改善が課題となっている。

図 1.3 に有機電解液を使用した一般的なリチウムイオン電池の構造図を示す。リチウムイオン電池の負極は容量の大きい(理論容量:3860 mAh g⁻¹)金属 Li を使用することで高容量を実現することが可能である。しかし、金属リチウムは充電中に針状結晶(デンドライト)が発生し、セパレータを貫通し、短絡の原因となる[40]。そのため、負極活物質としてグラファイト(理論容量:372 mAh g⁻¹)が最も一般的に使用されている。リチウムイオン電池の電極は活物質の他に構成する粒子同士を接合する結着剤や電子の伝導を補助する導電助剤の複合体となっている。そのため、電極は多孔質であり、電池動作時は電極内部に有機電解液を含浸させ、電極内部の Li イオン伝導を担保し、さらに反応面積も確保される。しかし、複合体であるがゆえに電極体積あたりに含まれる活物質量が制限される。また、この構造を有する電極は、膜厚を増大させると、機械的強度の問題に加え電子・Li イオンの拡散距離の増大を引き起こすため、膜厚の増大は困難である[40]。電極の容量は電極に含まれる活物質量に依存するため、体積当たりの活物質量が小さく、膜厚の増大が困難である従来型の電極は、活物質量が制限され電極の容量が制限される。そのため、電極の高容量化のために、現行のリチウムイオン

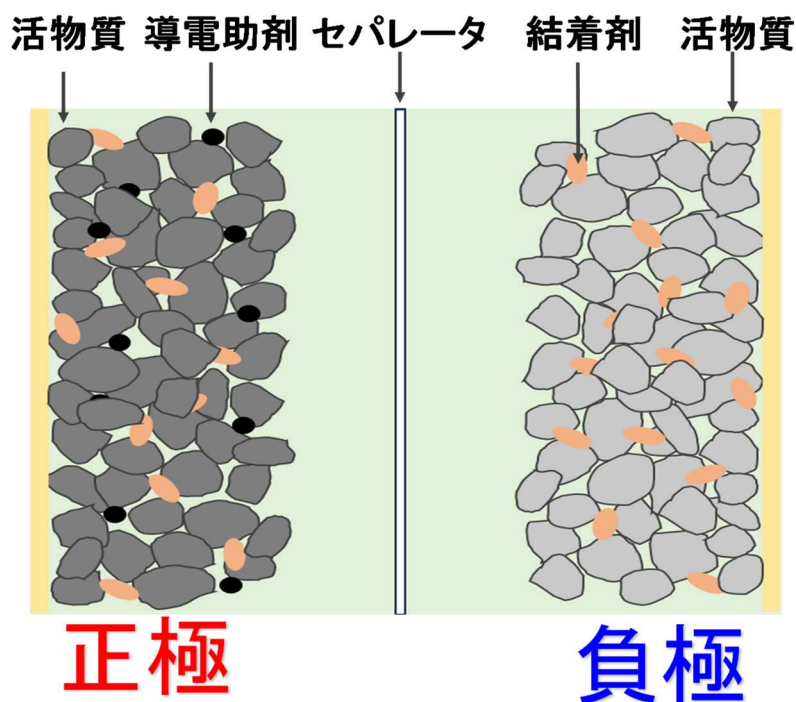


図 1.3 リチウムイオン電池の構造図

電池の電極の活物質増大や体積当たりに含まれる活物質増大を目的とした新たな構造を有する電極の開発が重要となっている。

1.3 全固体リチウムイオン電池

現在、市販されているリチウムイオン電池の多くは電解質に有機電解液が使用されている。しかし、有機電解液は可燃性であり、発火の危険性がある。近年では、家庭や航空機内での PC バッテリー発火事故[42]や太陽光発電施設に設置された蓄電池システム火災[43]が起こっている。そのため、安全性の向上と高容量化を目的として、有機電解液を不燃性の固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン電池が注目されている。先述した通り、不燃性の固体電解質を使用した全固体電池は高い安全性を有している。さらに、有機電解液を使用しないため、単セル毎にパッケージする必要がなく、全固体電池リチウムイオン二次電池は高い容量・エネルギー密度を実現可能となる。また、LiPON 等の固体電解質の一部は有機電解液と比較し、広い電位窓を有している[44]。そのため、従来の有機電解液では使用することが困難であった LiCoMnO_4 [24]や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [25]のような 5 V(vs. Li^+/Li)で動作する活物質を使用することができ、高エネルギー密度化が期待される。また、一般的な有機電解液を用いたリチウムイオン電池は 0°C 付近の低温において固液界面で溶媒和した Li^+ の脱溶媒和速度が低下するため、出力特性が著しく低下する[45]。加えて、60°C より高い温度では電解液の分解反応や電解液と負極の反応が発生し、特性低下をまねく。したがって、Li イオン電池の使用温度は 0 ~ 60°C 付近に制限されている。一方で、酸化物の固体電解質は、幅広い温度領域で固体として安定であるため、温度に応じて Li イオン伝導率の変動は起こるものの、-40 ~ 150°C と幅広い温度域での動作が報告されている[46]。したがって、全固体電池は従来の有機電解液を使用した電池では実装が困難であった環境下で使用可能と考えられる。また、有機電解液では、アニオン・カチオン両方が移動できるため、 Li^+ 以外のイオンの移動による副反応により性能が低下する。一方、固体電解質では、 Li^+ の輸率が 1 であるため、理論的には副反応が進行することがなく、長寿命化が期待できる。以上のように、全固体リチウムイオン電池は、二次電池に要求するすべての性能を大きく向上させる可能性を秘めているため、全世界で研究開発競争が繰り広げられている。以下に、全固体電池の研究開発状況について述べる。

全固体電池の構造は、大別すると薄膜型とバルク型に分類される(図 1.4)。薄膜型は小型の電池に使用される構造であり、IoT デバイス等への応用が期待されている[47]。薄膜型は、 Al_2O_3 等の基板上に、集電体、正極、電解質、負極を PLD(Pulsed Laser Deposition)法やスパッタリング法等の気相法により積層した構造となっている。また、薄膜型全固体電池は、単結晶基板へのエピタキシャル成

長を利用することで、理想的な界面形成など基礎的研究ツールとしても幅広く応用されている。一杉らは、 $8.6 \Omega \text{ cm}^{-2}$ の低い界面抵抗を有する薄膜型全固体電池を報告している[48]。大西らは、スパッタ条件を制御することによって $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4$ 界面の抵抗の定量が困難であるほど小さい薄膜型全固体電池を報告している[49]。また、Wang らは、10000 サイクルの容量低下率が 0.0001%/サイクルと優れたサイクル特性を示す薄膜型全固体電池を報告している[50]。Kawashima らは正極の LiCoO_2 を(104)配向させることにより 100,000 C の充放電が可能な薄膜型電池を報告している。[51]このように薄膜型全固体電池は、レート特性・サイクル特性に優れているが、電池体積の大部分をエネルギー貯蔵に関与しない基板が占めているため、エネルギー密度・容量が制限されることが課題である。

バルク型全固体電池は対照的に高容量な大型の電池に適した構造であり、電気自動車等への応用が期待される。

薄膜型全固体電池



バルク型全固体電池

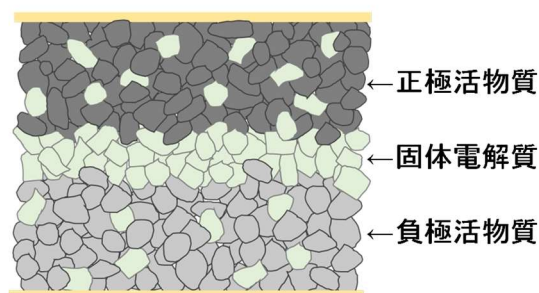


図.1.4 薄膜型全固体電池及びバルク型全固体電池の概略図

全固体電池用固体電解質は、硫化物系[52–55]、酸化物系[56–59]、ハライド系[60–62]、ポリマー系[63–65]に分類される。中でも、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_2$ [52,53]や $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ [54,55]に代表される硫化物系固体電解質は、 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高い Li イオン伝導率が報告されている[52,53,55]。また、硫化物系は可塑性に優れており、室温プレスによって良好な固体電解質/活物質界面を形成することが可能である[66]。そのため、硫化物固体電解質を使用した全固体電池の研究開発が積極的に行われている[67–69]。しかし、硫化物系固体電解質は大気中の水分と反応して、有害な硫化水素(H_2S)を発生する恐れがあるため、安全性に課題を抱えている[70]。一方、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)[56]や $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)[57]、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [58]、 LiPON [59]に代表される酸化物系固体電解質は Li イオン伝導率が最大で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程と Li イオン伝導性では硫化物型固体電解質に劣るものの、大気中で高い安定性を示すため、安全性の点で注目されている。しかし、硫化物系

固体電解質と比較し、可塑性に乏しく機械的性質が劣る。そのため、バルク型全固体電池等の大型の全固体電池において、抵抗の小さい良好な界面を得るためには高温でのプロセス等が必要となっている。Ohta ら[71,72]、Watanabe ら[73]、Hayashi ら[74–76]は焼結プロセスを利用した全固体電池の動作を報告している。

また、 Li_3YBr_6 [60]や $\text{Li}_3\text{Y}(\text{Br}_3\text{Cl}_3)$ [61]、 $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$ [62]のようなハライド系固体電解質は耐還元性に課題があるものの、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える Li イオン伝導率や化学的安定性から近年注目を集めており、 Li_3YBr_6 を使用した全固体電池の動作も報告されている[77]。

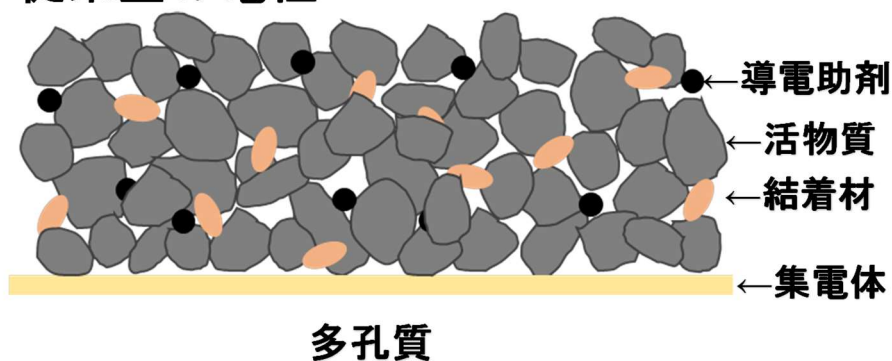
ポリエチレンオキシド(PEO)[63]や Li–Cu–CNF(セルロースナノファイバー)[64] 1,3-ジオキソラン(DOL)とトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(TTE)を、硝酸リチウムを放出するメソ多孔性ポリマー(LP)ホスト内で 1 段階 In-situ 架橋重合し合成されたポリ(DOL–TTE)–LP [65]のようなポリマー固体電解質は Li イオン伝導率が 10^{-8} – $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ と低いものの優れた柔軟性や接着性を有することが報告されており、PEO と LLZO[78]、PEO と LLTO[79]をなど酸化物系固体電解質と複合化した全固体電池の動作が報告されている。

1.4 高容量・高エネルギー密度化を目指した高密度焼結厚膜電極

1.2 節で述べたようにリチウムイオン電池の電極は、反応面積の確保、電子伝導の補助を目的として、エネルギーを貯蔵する活物質の他に、導電助剤や結着剤が混合されている多孔質電極となっている。このような電極は、体積あたりに含まれる活物質量が制限されるため、容量・エネルギー密度が制限されてしまうという課題が存在している。この課題を解決するために、電極中に含まれる活物質量を増大させる試みが行われている。代表的な取り組みの一つは、電極の厚みを増大させる試みである。電極の厚みが増大することにより電極に含まれる活物質量が増大することを目的としている。この試みとして、網目状の導電助剤の利用[80–82]、厚膜電極に適したバインダーの開発[83]、3D プリント技術を利用した電極の形成[84,85]、活物質及び固体電解質を複合した電極[86]、バイレイヤー電極[87]、乾式電極コートプロセス[88]、フェイズインバージョン法[89]等の試みが行われている。もう一つのアプローチは電極の体積あたりに含まれる活物質量を増大させる手法である。この手法は、電極の体積を変化させることなく電極に含まれる活物質量を増大させることが可能であるため、容量、エネルギー密度の増大が可能であると考えられる。このアプローチの例としては、Park らが、電気化学的に活性な接着剤として機能するスラリーを用いた、正極–セパレーター–負極の一体型多層モノリス構造を報告しており、厚さ 1 mm 以下のセルで 44.5 mAh もの容量を報告している[90]。

本研究では、この 2 つのアプローチの両方に着目し、新たなリチウムイオン電池の電極として、Yamada らが報告した「高密度焼結厚膜電極」[91](図 1.5)に着目した。高密度焼結厚膜電極は活物質を高温で焼結し、高密度な焼結体としている。そのため、膜厚増大に機械的強度の課題のある従来型の電極と異なり、厚膜化による高容量化が可能である。また、高密度焼結厚膜電極は、従来型の電極と異なり、導電助剤や結着剤を混合しておらず、活物質のみで構成されている。また、多孔質な従来の電極と異なり、高密度な焼結体としている。そのため、従来の電極と比較し、体積あたりに含まれる活物質量を増大させることが可能であり、容量・エネルギー密度の増大が可能である。仮に、充填率 74%、活物質を 90 wt%含有する電極と、相対密度 100%の高密度焼結厚膜電極を比較した場合、高密度焼結厚膜電極のほうが約 1.5 倍もの容量を得ることが可能となる。また、過去の高密度焼結厚膜電極に関する報告では、膜厚 0.8 mm の電極(49 mAh cm⁻² 相当)を使用し 0.02 C(50 時間充放電)の定電流充放電試験において高い容量利用

従来型の電極



高密度焼結厚膜電極

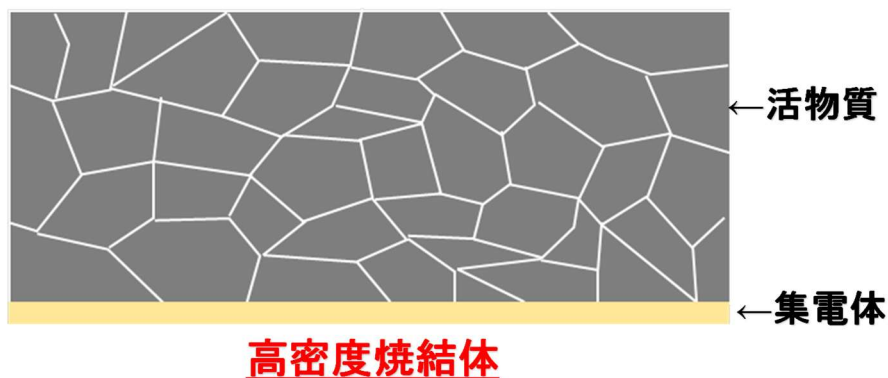


図.1.5 従来型の電極及び高密度焼結厚膜電極の比較

率が報告されている[92]。

また、高密度焼結厚膜電極は有機電解液を使用したリチウムイオン電池の容量・エネルギー密度増大だけでなく、全固体電池への応用も可能である。先述した薄膜型全固体電池においては、体積の大部分を占めており、エネルギー密度、容量を制限させる要因となっていた基板を高密度焼結厚膜電極に変更することにより課題であった体積エネルギー密度及び容量の課題を解決することが可能である。また、高密度焼結厚膜電極は作製時に高温での焼結プロセスを採用している。そのため、硫化物固体電解質やハライド系固体電解質に加え、界面形成のために高温の焼結プロセスを必要とする酸化物系固体電解質を使用した全固体電池にも応用可能であり、安全性が高く高容量な全固体リチウムイオン電池の開発に貢献できると考えられる。図 1.6(a)にはコバルト酸リチウム(LiCoO_2 ;以下 LCO)[17]を使用した高密度焼結厚膜電極を正極に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (以下 LTO) [28]を使用した高密度焼結厚膜電極を負極に、固体電解質に $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)[56]を使用した際の全固体電池の概略図を示す。LCO の容量は $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ において $x = 0-0.5$ の範囲での反応を想定し 137 mAh g^{-1} とし、LTO の容量は $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ において $x = 0-3$ の範囲での反応を想定し 175 mAh g^{-1} とした。また、図 1.6(b)には図 1.6(a)のセルの LTO の膜厚と体積エネルギー密度の相関を示す。図 1.6(a)の全固体電池では LLZO と LTO の膜厚が体積エネルギー密度に影響し、LTO の膜厚を LLZ の膜厚の 1000 倍以上にすると約 770 Wh L^{-1} と非常に高いエネルギー密度を見積もることができる。これは現行の液系リチウムイオン電池の体積エネルギー密度の理想的な数値($600-700 \text{ Wh L}^{-1}$)と比較し高い[93]。このように高密度焼結厚膜電極を使用した全固体電池は非常に高いエネルギー密度を得ることが可能となる。

このように、高密度焼結厚膜電極は有機電解液を使用した従来型のリチウムイオン電池だけでなく、全固体リチウムイオン電池にも応用可能であり、高容量

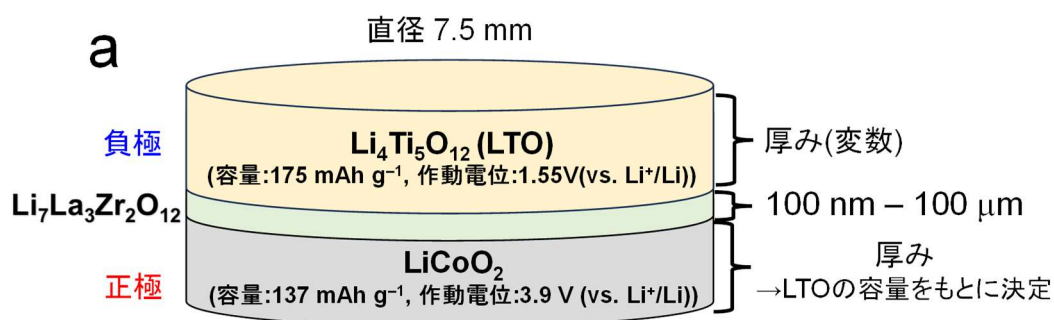


図.1.6 (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 LiCoO_2 を使用した全固体電池の概略図、(b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の厚みと体積エネルギー密度の相関

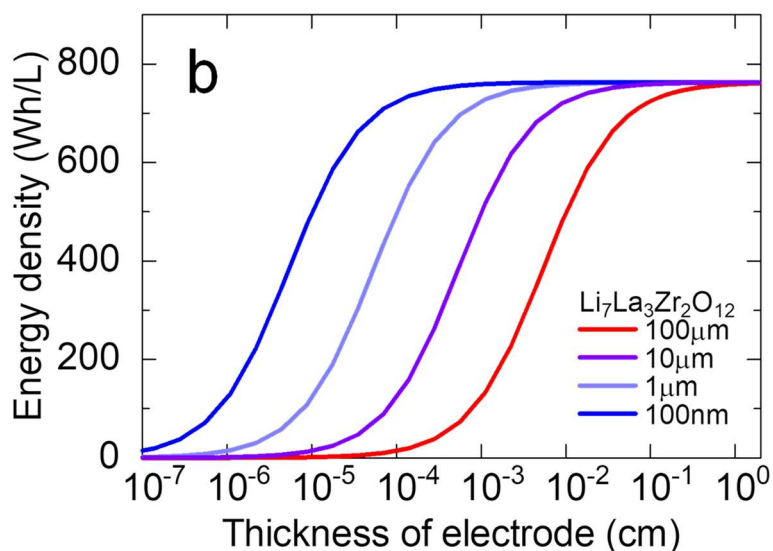


図.1.6 (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 LiCoO_2 を使用した全固体電池の概略図、(b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の厚みと体積エネルギー密度の相関

化・高エネルギー密度化を実現可能と考えられる。しかし、従来型の複合電極比較し、高密度焼結厚膜電極は構造上の差異が多く存在しているため、従来型のリチウムイオン電池の電極と異なる設計指針が必要と考えられる。

図 1.7 に高密度焼結厚膜電極の設計において重要であると考えられる要素を示す。

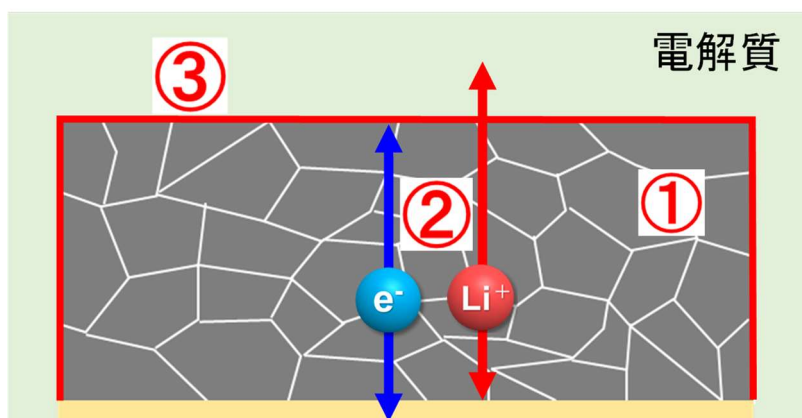


図.1.7 焼結体電極に必要であると考えられる要素

① 高密度

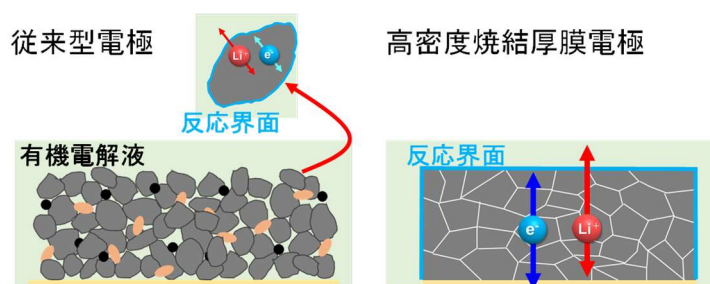
先述した通り高密度焼結厚膜電極の容量・エネルギー密度は電極の体積当たりに含まれる活物質質量に依存する。そのため、高密度焼結厚膜電極は高い相対密度が要求される。

② 高電子・Li イオン伝導性

従来型の電極は、多孔質な構造をしており、有機電解液を使用した電池の場合焼結体内部に有機電解液が侵入することが可能であった。一方、高密度焼結厚膜電極は高密度な焼結体である。そのため、有機電解液が電極内部に侵入せず、電子・Li イオンの拡散距離は焼結体の厚みとなると考えられる。また、従来型の電極には電子の伝導を補助する目的で導電助剤が使用されている。そのため、有機電解液を使用した電池では従来型の電極では電子伝導が担保されている。また、拡散長が高密度焼結厚膜電極と同等であるバルク型全固体電池に使用される電極では電極のイオン伝導性を増大させるために Li イオン伝導率の高い固体電解質が混合されている。しかし、高密度焼結厚膜電極は導電助剤を使用しないため、電極内部の電子・Li イオンの伝導を活物質のみが担う必要がある。そのため、有機電解液を使用した電池への利用や全固体電池への応用を考慮すると高密度焼結厚膜電極を構成する活物質には高い電子・Li イオン混合伝導性が要求される。

③ 抵抗の小さい電解質/活物質界面

高密度焼結厚膜電極は先述した通り活物質のみの高密度な構造を有しており、



	従来型電極	高密度焼結厚膜電極
拡散長(L , μm)	5	180
反応面積 (S , cm^2)	48	0.48
S/L	9.5×10^4	27

図.1.8 有機電解液を使用した電池における従来型の電極及び焼結体電極の反応表面積及び拡散長の比較

電極内部への有機電解液の侵入が発生しない(図 1.9)。そのため、有機電解液を使用した電池や全固体電池へ応用する場合、反応界面は焼結体表面に限定される。そのため、電荷移動抵抗、界面抵抗の小さい電解質/焼結体間の界面が必要とされる。

1.5 高密度焼結厚膜電極の過去の研究

過去の高密度焼結厚膜正極の研究は主に LCO を使用した高密度焼結厚膜電極で報告されている。LCO は先述した通り代表的な正極活物質の一つである。By Wei Lai らは1.4節で報告した通り、膜厚 0.8 mm の高密度焼結厚膜電極を作製し、高い面積容量を報告している[92]。また、この報告において、LCO 焼結体の密

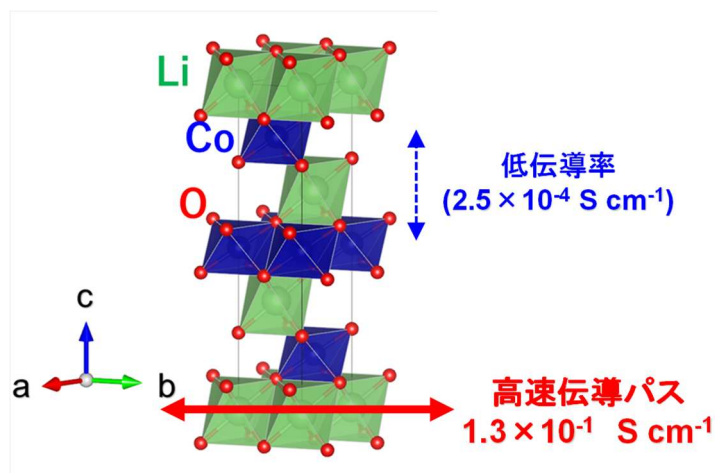


図.1.9 LiCoO₂ の結晶構造

度が增大すると電子伝導率が増大するが出力特性は低下することを報告しており、Li イオン伝導が反応律速となっている可能性を示唆している。

また、Yamada らは LCO 焼結体の充放電特性を改善するために LCO の伝導性の異方性に着目した。LCO は図 1.9 に示すように層状岩塩構造と呼ばれる遷移金属層と Li 層が 001 方向に交互にスタックした構造を有している。LCO はその構造的な特徴により、*ab* 軸方向に電子・Li イオンの高速伝導パスを有している。一方で、*c* 軸方向の伝導率は低く *ab* 軸方向の 1/500 の値となっている[94]。この特性を踏まえ、Yamada らは強磁場スリップキャスト法により、LCO 高密度焼結厚膜電極の配向性制御を検討し[90,95,96]、高速伝導パスを有する(110)を反応界面(焼結体底面)に対し垂直((110)配向)または水平((003)配向)に配向させた LCO 焼結体正極を作製した。その結果、伝導率の低い *c* 面が反応界面に露出している(003)配向 LCO 焼結体は 1/3C(3 時間充電)、1/30C(30 時間充放電)の電流密度での充放電において 10 mAh g^{-1} 以下の低い容量しか得られなかった。一方、回転磁場を利用し(110)配向させた LCO 焼結体は(003)配向 LCO 焼結体や無配向 LCO 焼結体よりも優れた放電容量を示し、サイクル特性が向上した。以上の結果から、Yamada らは電子・Li イオン伝導性が LCO 焼結体の電極特性に寄与していると考察しており、1.4 節でも述べたように電子・Li イオン混合伝導性制御

が重要な設計指針として示されている。

1.6 本研究の目的と概要

本研究では、全固体電池に応用可能であり、高容量・高エネルギー密度化を目指した高密度焼結厚膜電極に着目した。電子・Li イオン伝導率が高密度焼結厚膜電極に与える影響の解明及び高密度焼結厚膜電極の設計指針の確立を目的とし、高密度焼結厚膜電極の電子・Li イオン伝導率制御について検討した。

1 章ではリチウムイオン電池の社会的需要と研究開発動向及び高密度焼結厚膜電極のコンセプトと必要と考えられる設計指針について示した。

2 章では、活物質として LiCoO_2 を選択し、 LiCoO_2 粉体で特性改善及び Li イオン伝導率増大の可能性が報告されている過剰 Li の添加に着目し、過剰 Li が LiCoO_2 高密度焼結厚膜電極に及ぼす影響について検討した。

3 章では高 Li イオン伝導率を有しているが、電子伝導率の低い $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ を活物質として選択し、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極の電極特性を検討した。また、電子伝導率制御が $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極に与える影響を検討した。さらに、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の電子伝導率制御を目的とし過去に、電子伝導率増大が報告されている LLTO の B サイトの Ti への Mn 置換が電極特性に与える影響を検討した。

4 章では、3 章で二次相として確認された $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が活物質として応用できる可能性が示されたことを踏まえ、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 高密度焼結厚膜電極の電極特性及び、充放電に伴う結晶構造の変化を検討した。

5 章では全体の総括を述べ、今後の展望を示した。

第 1 章参考文献

1. 吉野ら, 特許番号: 1989293 号
2. 日本経済新聞. 富士経済, “リチウムイオン二次電池の世界市場調査結果を発表”. 日本経済新聞 電子版. 2022.
<https://www.nikkei.com/article/DGXZRSP632332_W2A510C2000000/?msocid=33c42ffbc52564cc1b1b3f1dc4b3651c>, 参照日 2024 年 10 月 18 日.
3. 日本経済新聞. “リチウムイオン電池材料市場, 25 年に 12 兆円”. NIKKEI GX. 2022.
<<https://www.nikkei.com/prime/gx/article/DGXZQOUC25AV10V20C22A8000000>>, 参照日 2024 年 10 月 18 日.
4. J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, *Solid State Ion.*, **135**, 33–45 (2000).
5. 経済産業省 資源エネルギー庁. “第 1 節 脱炭素を巡る世界の動向”. 経済

- 産業省 資源エネルギー庁. 2022.
<<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2022/html/1-2-1.html>>, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
6. 経済産業省. “2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略”. 経済産業省. 2024.
<https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/wakate.html>, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
7. 経済産業省. “2-1-1 エネルギー需要の概要”. エネルギー白書 2023. 4. 経済産業省. 東京. 全国官報販売協同組合. 2023, 98-103p.
8. 日本経済新聞. “【エネルギー基本計画】脱炭素へ中期の電源構成示す”. NIKKEI GX. 2024.
<<https://www.nikkei.com/prime/gx/article/DGXZQOUC103ES0Q4A910C2000000>>. 参照日 2024 年 10 月 18 日.
9. 経済産業省. “蓄電池に係る安定供給確保を図るための取組方針”. 経済産業省. 2023.
<https://www.meti.go.jp/policy/economy/economic_security/battery/battery_economic_security_01.pdf>. 参照日 2024 年 10 月 21 日.
10. 一般社団法人日本自動車工業会. “排出ガス”. 一般社団法人日本自動車工業会. 2022. < https://www.jama.or.jp/operation/ecology/exhaust_gas/index.html>, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
11. 日本貿易振興機構. “米環境保護庁(EPA)、2027 年～32 年の自動車排ガス規制決定. 「軽量車」の CO2 排出量は当初案より緩和. 32 年に(26 年車比)比 50% 減. プラグインハイブリッドも脱炭素車扱いへ(RIEF)”. 日本貿易振興機構. 2024. < <https://rief-jp.org/ct5/143932>>, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
12. 日本貿易振興機構. “EU、次期排ガス規制案「Euro 7」に政治合意、内容は欧州委案から後退”. 日本貿易振興機構. 2023.
< <https://www.jetro.go.jp/biznews/2023/12/2b2f9958574420b4.html>>, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
13. 新エネルギー・産業総合開発機構. ” 「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期)」(中間評価)分科会 資料 7-1”. 新エネルギー・産業総合開発機構. 2021. < <https://www.nedo.go.jp/content/100927228.pdf>>, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
14. 新エネルギー・産業総合開発機構. ” 2022 年度実施方針”. 新エネルギー・産業総合開発機構. 2022. < <https://www.nedo.go.jp/content/100943930.pdf>>, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
15. 新エネルギー・産業総合開発機構. ” グリーンイノベーション基金事業／次

世代蓄電池・次世代モーターの開発”. 新エネルギー・産業総合開発機構.
2024.

<https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/green_innovation/industrial_restructuring/pdf/025_05_00.pdf>, 参照日 2024 年 12 月 31 日.

16. 工藤 徹一, 日比野 光宏, 本間 格. “リチウムイオン電池の概要”. リチウムイオン電池の科学. 工藤 徹一著. 東京, 内田老鶴圃, 2010, 3-17p.
17. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ion.*, **3-4**, 171–174 (1981).
18. Y. K. Sun, I. H. Oh, K. Y. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 30–32 (1997).
19. T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 642 (2001).
20. J. Cho, T. -J. Kim, J. Kim, M. Noh, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1899 (2004).
21. H. J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y. K. Sun, *J. Power Sources*, **233**, 121 (2013).
22. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859–2864 (1991).
23. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
24. K. Ariyoshi, H. Yamamoto, Y. Yamada, *Electrochim. Acta*, **260**, 498 (2018).
25. R. Santhanam, B. Rambabu, *J. Power Sources*, **195**, 5442 (2010).
26. H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, X. He, *Energy Stor. Mater.*, **36**, 147–170 (2021).
27. J. Zhu, D. Yang, Z. Yin, Q. Yan, H. Zhang, *Small*, **10**, 3480–3498 (2014).
28. T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431–1435 (1995).
29. H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh, R. Eslami-Farsani, *Ceram. Int.*, **47**, 26598–26619 (2021).
30. X. Xiong, L. Yang, G. Liang, C. Wang, G. Chen, Z. Yang, R. Che, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 1–12 (2022).
31. C. Hua, X. Fang, Z. Wang, L. Chen, *Electrochem. commun.*, **32**, 5–8 (2013).
32. L. Zhang, X. Zhang, G. Tian, Q. Zhang, M. Knapp, H. Ehrenberg, G. Chen, Z. Shen, G. Yang, L. Gu, F. Du, *Nat. Commun.*, **11**, 1–8 (2020).
33. S. A. Webb, L. Baggetto, C. A. Bridges, G. M. Veith, *J. Power Sources*, **248**, 1105–1117 (2014).
34. J. Man, W. Liu, X. Sun, and J. Sun, *Dalton Trans.*, **52**, 6876–6881 (2023).
35. H. Wang, H. Tan, X. Luo, H. Wang, T. Ma, M. Lv, X. Song, S. Jin, X. Chang, X. Li, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 25649–25662 (2020).
36. Y. Li, J. P. Tu, H. M. Wu, Y. F. Yuan, D. Q. Shi, *Mater. Sci. Eng. B.*, **128**, 75–79 (2006).
37. D. Chen, G. Ji, B. Ding, Y. Ma, B. Qu, W. Chen, and J. Y. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 17901–17908 (2014).

38. J. Chen, Y. Wang, X. He, S. Xu, M. Fang, X. Zhao, Y. Shang, *Electrochim. Acta*, **142**, 152–156 (2014).
39. X. Li, F. E. Kersey–Bronec, J. Ke, J. E. Cloud, Y. Wang, C. Ngo, S. Pylypenko, Y. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 16071–16080 (2017).
40. W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J. G. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 513–537 (2014).
41. X. Wu, S. Xia, Y. Huang, X. Hu, B. Yuan, S. Chen, Y. Yu, W. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1903961 (2019).
42. 京都新聞. “犬がバッテリーをかんで発火も 「モバイルバッテリー火災」 相次ぐ 路上で車内で民家で”. YAHOO! JAPAN ニュース. 2024.
<<https://news.yahoo.co.jp/articles/45f475041bae34f544e9027e11b0a87f8eb3c538>>
, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
43. 産業保安・安全グループ 電力安全課. “蓄電池設備における爆発・火災事故 及びその対応について”. 経済産業省. 2024.
<https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/hoan_shohi/denryoku_anzen/denki_se_tsubi/pdf/021_03_00.pdf>, 参照日 2024 年 10 月 21 日.
44. L. Jia, J. Zhu, X. Zhang, B. Guo, Y. Du, X. Zhuang, *Electrochem. Energy Rev.*, **7**, 12 (2024).
45. J. Xu, X. Wang, N. Yuan, J. Ding, S. Qin, J. M. Razal, X. Wang, S. Ge, Y. Gogotsi, *Energy Stor. Mater.*, **23**, 383–389 (2019).
46. 小川 光靖, 吉田 健太郎, 原田敬三, 広い動作温度域を持つ全固体リチウム電池 の開発. *SEI テクニカルレビュー*, **180**, 89–92, (2012).
47. Q. Xia, F. Zan, Q. Zhang, W. Liu, Q. Li, Y. He, J. Hua, J. Liu, J. Xu, J. Wang, C. Wu, H. Xia, *Adv. Mater.*, **35**, 1–48 (2023).
48. M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi, *Nano Lett.*, **15**, 1498–1502 (2015).
49. T. Ohnishi, K. Takada, *ACS Omega*, **7**, 21199–21206 (2022).
50. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203–3213 (1996).
51. K. Kawashima, T. Ohnishi, K. Takada. *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 11803 (2020).
52. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.*, **10**, 682–686 (2011).
53. R. Iwasaki, S. Hori, R. Kanno, T. Yajima, D. Hirai, Y. Kato, and Z. Hiroi, *Chem. Mater.* **31**, 3694–3699 (2019).
54. P. Adeli, J. D. Bazak, K. H. Park, I. Kochetkov, A. Huq, G. R. Goward, L. F. Nazar,

- Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 8681–8686 (2019).
55. X. Feng, P. H. Chien, Y. Wang, S. Patel, P. Wang, H. Liu, M. Immediato–Scuotto, and Y. Y. Hu, *Energy Stor. Mater.*, **30**, 67–73 (2020).
 56. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778–7781 (2007).
 57. Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Commun.*, **86**, 689–693 (1993).
 58. W. Xiao, J. Wang, L. Fan, J. Zhang, X. Li, *Energy Stor. Mater.*, **19**, 379–400 (2019).
 59. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *J. Power Sources*, **43**, 103–110 (1993).
 60. T. Yu, J. Liang, L. Luo, L. Wang, F. Zhao, G. Xu, X. Bai, R. Yang, S. Zhao, J. Wang, J. Yu, X. Sun, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 1–9 (2021).
 61. Z. Liu, S. Ma, J. Liu, S. Xiong, Y. Ma, H. Chen, *ACS Energy Lett.*, **6**, 298–304 (2021).
 62. J. Liang, X. Li, S. Wang, K. R. Adair, W. Li, Y. Zhao, C. Wang, Y. Hu, L. Zhang, S. Zhao, S. Lu, H. Huang, R. Li, Y. Mo, X. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 7012–7022 (2020).
 63. Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma, P. Mei, W. Xiao, Q. You, Y. Zhang, *Polymer*, **10**, 1–13 (2018).
 64. C. Yang, Q. Wu, W. Xie, X. Zhang, A. Brozena, J. Zheng, M. N. Garaga, B. H. Ko, Y. Mao, S. He, Y. Gao, P. Wang, M. Tyagi, F. Jiao, R. Briber, P. Albertus, C. Wang, S. Greenbaum, Y. Y. Hu, A. Isogai, M. Winter, K. Xu, Y. Qi, L. Hu, *Nature*, **598**, 590–596 (2021).
 65. S. Wen, C. Luo, Q. Wang, Z. Wei, Y. Zeng, Y. Jiang, G. Zhang, H. Xu, J. Wang, C. Wang, J. Chang, Y. Deng, *Energy Stor. Mater.*, **47**, 453–461 (2022).
 66. J. Wu, S. Liu, F. Han, X. Yao, C. Wang, *Adv. Mater.*, **33**, 1–31 (2021).
 67. Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno and M. Hirayama, *Electrochem.*, **80**, 749751 (2012).
 68. G. Oh, M. Hirayama, O. Kwon, K. Suzuki, R. Kanno, *Chem. Mater.*, **28**, 2634–2640 (2016).
 69. Y. Kato, S. Shiotani, K. Morita, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kannno, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 607 (2018).
 70. W. G. Suci, H. Kasuma, K. Aliwarga, Y. R. Azinuddin, *Open Eng.*, **12**, 409–423 (2022).
 71. S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, T. Asaoka, *J. Power Sources*, **265**, 40–44 (2014).

72. S.Ohta, Y. Kihira, T. Asaoka, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 3353–3359 (2021).
73. K. Watanabe, A. Tashiro, Y. Ichinose, S. Takeno, K. Suematsu, K. Mitsuishi, and K. Shimanoe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **130**, 416–423 (2022).
74. N. Hayashi, K. Watanabe, and K. Shimanoe, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 2042–2053 (2023).
75. N. Hayashi, K. Watanabe, T. Ohnishi, K. Takada, and K. Shimanoe, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 15681–15690 (2023).
76. N. Hayashi, K. Watanabe, and K. Shimanoe, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 5269–5281 (2024).
77. C. Yu, Y. Li, K. R. Adair, W. Li, K. Goubitz, Y. Zhao, M. J. Willans, M. A. Thijs, C. Wang, F. Zhao, Q. Sun, S. Deng, J. Liang, X. Li, R. Li, T. K. Sham, H. Huang, S. Lu, S. Zhao, L. Zhang, L. van Eijck, Y. Huang, X. Sun, *Nano Energy*, **77**, 105097 (2020).
78. L. Chen, Y. Li, S. P. Li, L. Z. Fan, C. W. Nan, J. B. Goodenough, *Nano Energy*, **46**, 176–184 (2018).
79. L. Zhu, P. Zhu, Q. Fang, M. Jing, X. Shen, L. Yang, *Electrochim. Acta*, **292**, 718–726 (2018).
80. G. F. Yang, K. Y. Song, S. K. Joo, *RSC Adv.*, **5**, 16702–16706 (2015).
81. G. F. Yang, S. K. Joo, *Electrochim. Acta*, **170**, 263–268 (2015).
82. M. Fritsch, G. Standke, C. Heubner, U. Langklotz, A. Michaelis, *J Energy Storage*, **16**, 125–132 (2018).
83. L. Rao, X. Jiao, C. Y. Yu, A. Schmidt, C. O’Meara, J Seidt, J. R. Sayre, Y. M. Khalifa, J. H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 861–872 (2022).
84. T. S. Wei, B. Y. Ahn, J. Grotto, J. A. Lewis, *Adv. Mater.*, **30**, 1–7 (2018).
85. J. Wang, Q. Sun, X. Gao, C. Wang, W. Li, F. B. Holness, M. Zheng, R. Li, A. D. Price, X. Sun, T. K. Sham, X. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 39794–39801 (2018).
86. Y. Li, S. Song, H. Kim, K. Nomoto, H. Kim, X. Sun, S. Hori, K. Suzuki, N. Matsui, M. Hirayama, T. Mizoguchi, T. Saito, T. Kamiyama, R. Kanno, *Science*, **381**, 50–53 (2023).
87. M. Chouchane, W. Yao, A. Cronk, M. Zhang, and Y.S. Meng, *ACS Energy Lett.*, **9**, 1480–1486 (2024).
88. W. Yao, M. Chouchane, W. Li, S. Bai, Z. Liu, L. Li, A.X. Chen, B. Sayahpour, R. Shimizu, G. Raghavendran, M.A. Schroeder, Y.T. Chen, D.H.S. Tan, B. Sreenarayanan, C.K. Waters, A. Sichler, B. Gould, D.J. Kountz, D.J. Lipomi, M. Zhang and Y.S. Meng, *Energy Environ. Sci.*, **16**, 1620–1630 (2023).

89. Y. Zhang, Y. Xiao, L. Chen S. Hu, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 16537–16545 (2024).
90. S. H. Park, N. K. Lee, J. H. Han, S. H. Eo, Y. Park, K. C. Choi, Y. J. Lee, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 25056–25066 (2024).
91. H. Yamada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, M. Hozumi, T. Saito, Y. Sakka, *APL Mater.*, **1**, 042110 (2013).
92. W. Lai, C. K. Erdonmez, T. F. Marinis, C. K. Bjune, N. J. Dudney, F. Xu. R, Wartena, Y. M. Chiang, *Adv. Mater.*, **22**, 139–144 (2010).
93. 金村 聖志, 「リチウムイオン電池の開発」, 日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす. **97**, 335–343 (2018).
94. Y. Takahashi, Y. Gotoh, J. Akimoto, S. Mizuta, K. Tokiwa, T. Watanabe, *J. Solid State Chem.*, **164**, 1–4 (2002).
95. H. Yamada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, M. Hozumi, K. Kohama, Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3428–3433 (2012).
96. H. Yamada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, M. Hozumi, T. Saito, Y. Sakka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 1037–1044 (2013).

第 2 章

過剰 Li が LiCoO_2 高密度焼結厚膜電極に与える影響

2.1 緒言

本章では、正極活物質として知られるコバルト酸リチウム(LiCoO_2 :LCO)を高密度焼結厚膜電極に応用するため、その Li イオン伝導率の制御手法として過剰リチウムの添加に着目した。

Li を含む化合物を高温熱処理により合成する場合、Li の揮発を考慮して目的の組成に対し Li を過剰に添加するのが一般的である。一方で、Li 逸脱に伴う組成ずれ防止だけではなく、過剰 Li 添加が LCO の諸特性に寄与することも報告されている。

Kajiyama らにより LCO に過剰 Li を添加することにより、LCO の粒子サイズが増大することが報告されている[1]。また、Ceder らの計算によると、Li がわずかに過剰な雰囲気では(001)の表面エネルギーが増大し、結果として Li の伝導に劣る c 面の発達が抑制されることが示唆されている[2]。Frangini らは、LCO に過剰 Li を添加することで、電子伝導率が増大することを報告している[3]。また、Imanishi らは Li を過剰に添加した LCO において、10%過剰までは充放電特性の改善がみられることを報告している。さらに、10%以上添加した場合、不純物の発生により、放電容量が低下することも見出している[4]。また、過剰 Li 添加によって高電圧充電時(脱 Li 時)の相変態が抑制されることが報告されている[5]。

このように過剰 Li 添加は、LCO の微細構造、電気化学的特性に影響を与えることが明らかとなっているが、過剰 Li が LCO 中でどのような状態で存在し、特性に影響するかは明らかになっておらず、様々な議論が展開されている。Levasseur らは、900°C 焼成後の過剰 Li 添加 LCO に対し、 ^7Li MAS-NMR を測定し、過剰 Li 添加により Co サイトに Li が置換された欠陥(以下アンチサイト Li 欠陥)と酸素欠陥が生成することを報告している。この場合、Co の 3d 軌道が変化するため、NMR スペクトルにサブピークが現れる(図 2.1 (a))[6]。また、Hasegawa らは DFT 計算によりこのアンチサイト Li 欠陥が、Li イオン伝導に与

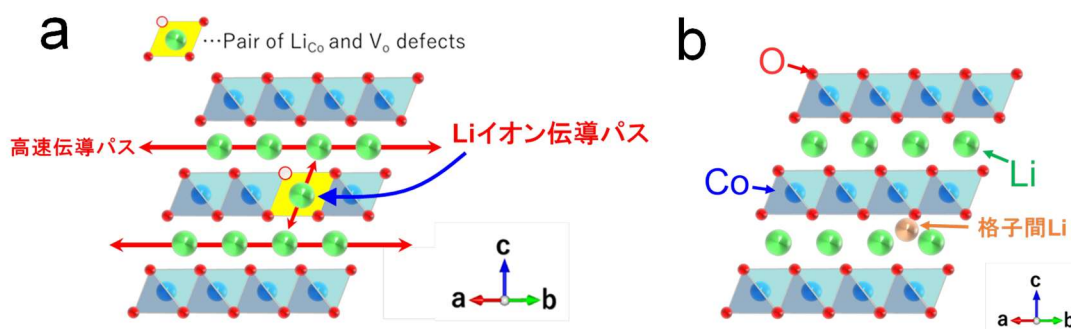


図 2.1 提唱されている過剰 Li の存在状態。(a)アンチサイト Li 欠陥[6]、(b)格子間 Li[8]

える影響について調査し、アンチサイト Li 欠陥が *c* 軸方向の Li イオンの伝導パスとして機能する可能性を示唆している[7]。一方、Murakami らは 800°C で過剰 Li 添加 LCO を合成し、⁷Li MAS-NMR により局所構造を調査した結果、Levasseur らと異なり、格子間に Li が侵入するモデルを提唱している(図 2.1.1.(b))[8]。このように、過剰 Li の存在状態として、アンチサイト Li 欠陥と格子間 Li の二つが報告されているが、その大きな違いは、合成時の熱処理温度であり、格子間 Li では 800 °C、アンチサイト Li 欠陥で 900°C となっている。すなわち、焼成温度が過剰 Li の存在状態に寄与することが伺える。しかし、これらのモデルは電池特性および計算結果に基づいており、過剰 Li 由来の欠陥が LCO の Li イオン伝導性向上に寄与する直接的な証明はされていない。

そこで、本章では LCO 高密度焼結厚膜電極の Li イオン伝導率及び電極特性向上を実現するため、LCO 焼結体への過剰 Li 添加が LCO の諸特性に及ぼす影響について検討した。

2.2 実験

2.2.1 有機錯体法による前駆体合成

本章で合成に使用した試薬を以下の表 2.1 に示す。

表 2.1 使用した試薬一覧

試薬名	化学式	純度 (%)	製造企業
DL-リンゴ酸	C ₄ H ₆ O ₅	99.0	富士フィルム 和光純薬(株)
28%アンモニア水	NH ₃	-	富士フィルム 和光純薬(株)
硝酸リチウム	LiNO ₃	99.9	富士フィルム 和光純薬(株)
硝酸コバルト 六水和物	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99.5	富士フィルム 和光純薬(株)

本章では LCO の前駆体合成にリンゴ酸を使用した有機錯体法に着目した。有機錯体法とは、クエン酸やリンゴ酸のようなヒドロキシ基及びカルボキシル基を有している有機酸及び酢酸塩や硝酸塩のような金属塩の水溶液を作製し、水溶液を蒸発乾固することで、目的化合物の前駆体を得る手法である。有機酸に含まれるヒドロキシ基及びカルボキシル基が、水溶液中で原料金属元素と錯体を形成することにより、原料金属原子が原子レベルで混合された前駆体を得られる[9]。金属元素と有機酸で形成されたオキシカルボン酸錯体を 120–150°C で加熱することにより、ヒドロキシ基及びカルボキシ基間で脱水エステル反応が発生し、高分子ゲルが得られる。そして、この高分子ゲルを、高温で熱分解することで、不純物の発生や組成の偏りの少ない、均一な複合酸化物を得ることができ

る。Teraoka らは、コハク酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、リンゴ酸を用いて種々のペロブスカイト酸化物を合成した。その結果、リンゴ酸を使用し作製した前駆体が最も比表面積が高いことを報告している。[10]この報告を踏まえ、本章ではリンゴ酸を使用した有機錯体法であるアモルファスリンゴ酸塩前駆体法(AMP法)により LCO 前駆体を合成し、その後前駆体を焼成することによって LCO 粉末を作製した。以下に LCO 粉末の作製法について説明する。

図 2.2 には LCO 粉末の合成のフローチャートを示す。本章では過去に末松氏が検討した手法[11]をもとに、作製する総金属元素モル量の 1.5 倍のモル比の DL-リンゴ酸を使用した。まず、原料である硝酸リチウム、硝酸コバルト及び DL-リンゴ酸を蒸留水に溶解させた。組成は、 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($x=0, 0.010, 0.020, 0.030, 0.041, 0.051, 0.062, 0.073, 0.083, 0.128$) とし、以降の説明ではこの仕込み組成を基準に述べる(Li0%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.1%, 5.1%, 6.2%, 7.3%, 8.3% 及び 12.8%過剰)。調製した前駆溶液に 28%アンモニア水を添加し、pH を 3 に調整した。得られた溶液を、マントルヒーターで、 $100^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間、加熱・攪拌し、水溶液がゲル状になるまで溶媒を蒸発させた。その後、 180°C 程まで徐々に加熱し、自己発火反応が起こるまで放置した。自己発火反応を確認後、ヒーター温度を 400°C とし、反応が完全に終了するまで静置し、前駆体を得た。得られた前駆体をメノウ乳鉢で粉砕し、アルミナ匣鉢に移し、シリコニット電気炉(TH 1700、共栄理科器)を用

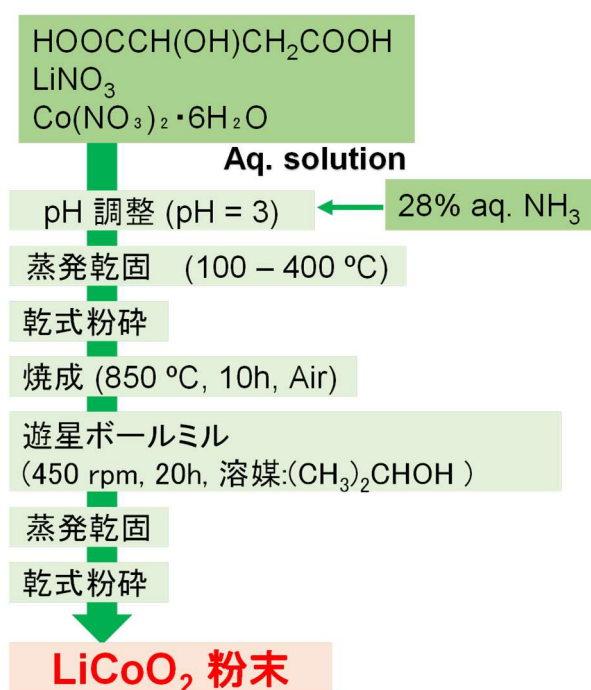


図 2.2 LCO 粉末作製フローチャート

いて、大気中 850°C で 10 時間焼成した。焼成粉末は、メノウ乳鉢で粉砕後、直径 2 mm のジルコニアボール及びイソプロパノールとともにジルコニア容器に充填し、遊星型ボールミルを用いて、450 rpm、20 時間粉砕した。粉砕後の試料は、溶媒を蒸発させ、メノウ乳鉢で粉砕し、LCO 粉末を得た。

2.2.2 LiCoO₂ 焼結体の作製

2.2.1 で得られた粉末を用いて LiCoO₂ 焼結体を作製した。焼結体作製フローチャートを図 2.3 に示す。一軸加圧成形により粉末を直径 10 mm のディスクとした。その後、冷間等方加圧(CIP)を用いて、519 MPa プレスした。得られた成形体を大気中、1000°C で 15 時間焼結した(卓上小型電気炉、NHK-170、日陶科学(株)製)。焼結時に、焼結体からの Li の揮発を防止するため、成形体と同組成の LCO 粉末で成形体を覆いパウダーベッドとした。

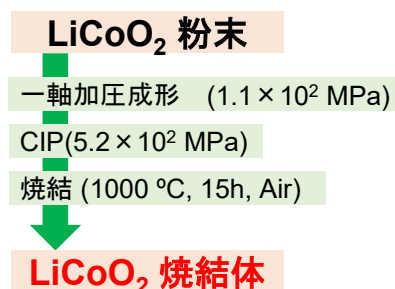


図 2.3 LCO 焼結体作製フローチャート

2.2.3 LiCoO₂ 焼結体の嵩密度測定

得られた焼結体の直径をノギス、厚みをマイクロメーターで測定し、焼結体の体積を導出した。また、重量を電子天秤で計測し、焼結体の嵩密度を算出した。得られた焼結体の相対密度は、いずれの組成でも 92%以上であった。

2.2.4 焼結体の微細構造観察

焼結体表面の微細構造は光学顕微鏡(VK-X1000、KEYENCE 製)により観察した。また、焼結体断面の微細構造観察は走査型透過電子顕微鏡(STEM)により行った。観察は JEM-ARM200F(日本電子(株)製)を使用し、集束イオンビーム加工により、STEM 観察用の試料を作製した。

2.2.5 X 線回折法による結晶構造解析

結晶構造観察は X 線回折装置(MiniFlex600、Rigaku 製)を使用して測定した。光源は Cu K α 線(波長 1.54056 Å)を使用し、スキャンスピード 4.0° min⁻¹、スキャンステップ 0.02°の条件で測定した。得られた回折パターンは、解析ソフト(PDXL2、リガク(株)製)を使用して Rietveld 解析を行い、結晶構造パラメーターの決定及び不純物の有無を調査した。

また、研磨後の LCO 焼結体表面の XRD パターンから、LCO 焼結体の配向性

を評価した。配向度(f_{003})は、ICSD データベースの LCO(ICSD:51381)の(003)、(104) 回折面のピーク強度比(0.66)及び LCO 焼結体表面の XRD パターンから求めた (003)、(104)回折面の強度比 I_{104}/I_{003} を用いて以下の式(2.1)により評価した。

$$f_{003}(\%) = \frac{0.66 - I_{104}/I_{003}}{0.66} \times 100 \quad (2.1)$$

$f_{003} = 0$ の場合 LCO は無配向となり、100 の場合は完全な c 軸配向となる。

2.2.6 ^7Li MAS-NMR によるアンチサイト Li 欠陥の評価

1.7 章で述べたように過剰 Li を添加した LCO は Co サイトに Li が置換された アンチサイト Li 欠陥が生じることが報告されている。また、過去の研究で Levasseur らは過剰に Li を添加した LCO の NMR スペクトル上にマイナーピーク(図 2.4)が出現することを報告している。そこで、本章では、 ^7Li MAS-NMR によりアンチサイト Li 欠陥を評価した。

測定には ECA-400(日本電子(株) 製)を使用した、 ^7Li 核の共鳴周波数は 155.4 MHz である。1 mol L⁻¹ の LiCl 水溶液を 0 ppm の化学シフトの基準として使用した。3.2 mm の MAS プロブ(HXMAS プロブ、日本電子(株)製)と 3.2 mm のジルコニア試料管を用いた。MAS スピニングレートは 20 kHz であった。 $\pi/2$ パルスの幅は 2.8 μs であった。スピンの回復を確認するため、パルスのリサイクル周期は 5 秒以上とした。シングルパルスシーケンスで NMR スペクトルを得た。

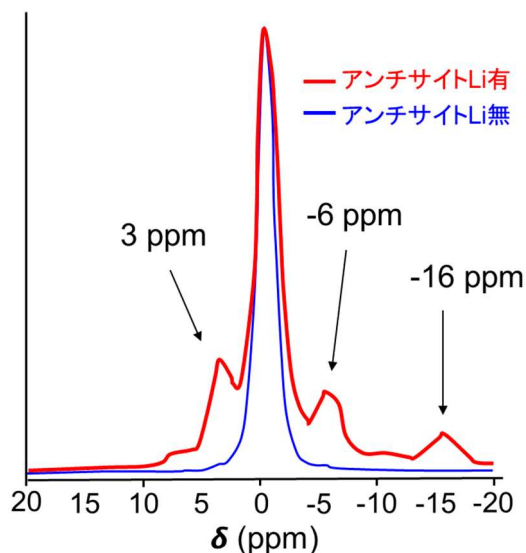


図 2.4 アンチサイト Li を有する LCO とアンチサイト Li を有していない LCO の NMR スペクトル

2.2.7 ICP を用いた組成分析

誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)測定により LCO 焼結体の Li/Co 比を求めた。図 2.5 に示す手順で焼結体粉末を測定した。

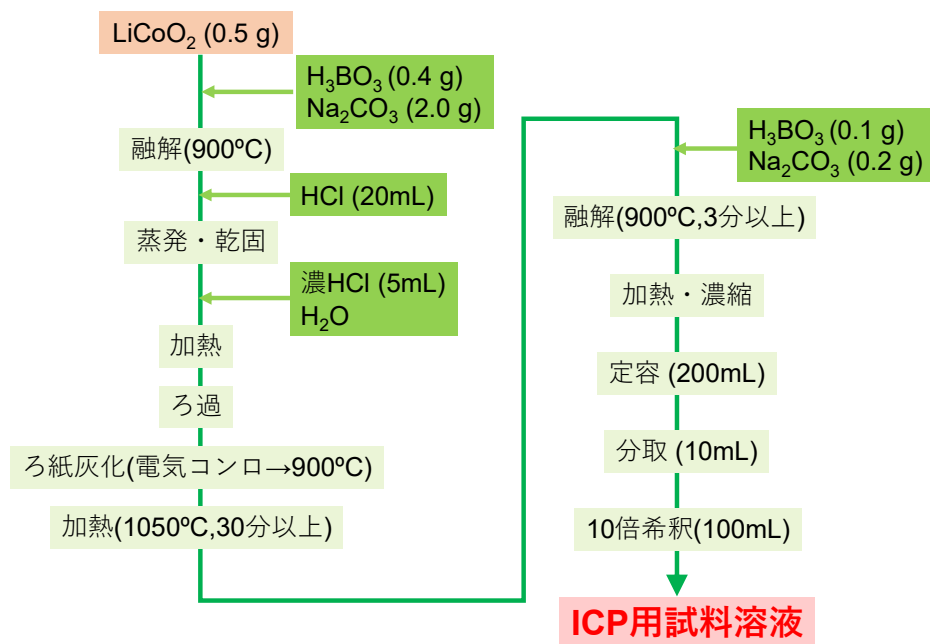


図 2.5 ICP 用試料溶液作製フローチャート

2.2.8 電子伝導率評価

LCO は電子及び Li イオンが伝導する混合伝導体である。そのため、電子伝導性を測定するためには Li イオン伝導の影響を取り除く必要がある。そこで、本研究ではイオンブロッキング電極を用いて電子伝導性を評価した。図 2.6 にはイオンブロッキング電極の概略図を示す。LCO 焼結体の両面に Li イオンを伝導せず、電子のみを伝導する Au をスパッタリングすると、直流法を用いることで、Li イオン伝導の影響を無視した測定が可能となる。

焼結体を約 280 μm に研磨後、両面にスパッタリング法(JFE-1100E, 日本電子(株)製)を用いて Au 電極を形成した。作製した試料を用いて、直流二端子法に

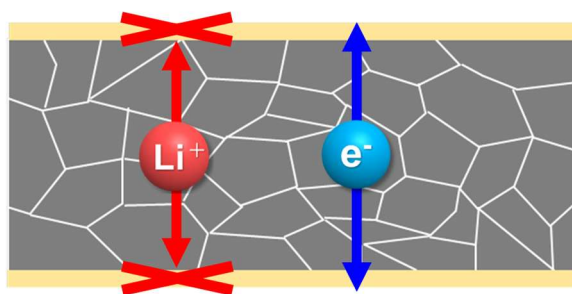


図 2.6 電子ブロッキングセルの概略図

より電子伝導率を評価した。

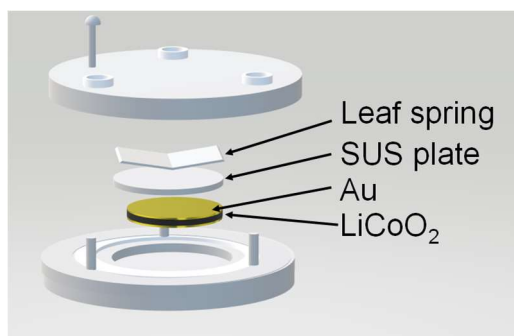


図 2.7 電子伝導率測定セルの概略図

2.2.9 ESR 測定

LCO 中の Co の価数を電子スピン共鳴(ESR, ESR 5000、Bruker 製)により評価した。LCO 焼結体粉碎粉末を、200℃ で真空乾燥し、約 50 mg を測定に使用した。磁場は 100 から 600 mT まで 60 秒でスイープした。周波数は 100kHz で、振幅は 0.2 mT であった。マイクロ波出力は 10 mW であった。

2.2.10 電子ブロッキングセルを使用した Li イオン伝導率評価

Li イオン伝導率測定では、電子伝導率の影響を取り除く必要がある。そこで、本章では、電子ブロッキングセルにより Li イオン伝導率を測定した。図 2.8 に電子ブロッキングセルの概略図を示す。電子ブロッキングセルは、焼結体の両面を Li イオン伝導体である有機電解液で挟み込んでいる。このセルは電子伝導の影響を取り除くことが可能であるが、LCO 内の Li イオン伝導の他に、有機電解液の抵抗、Li 金属/有機電解液の界面抵抗、有機電解液/LCO 焼結体の界面抵抗が含まれる。そのため、本章では電子ブロッキングセルの総抵抗から、LCO の Li イ

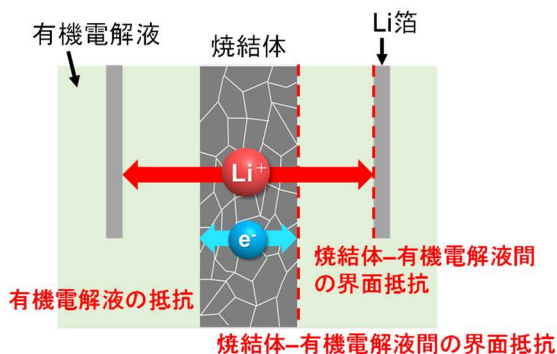


図 2.8 電子ブロッキングの概略図

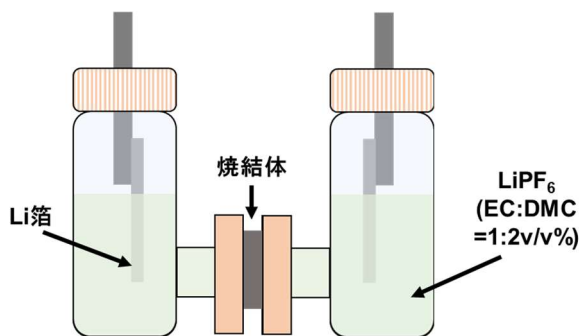


図 2.9 電子ブロッキングセルの概略図

オン伝導に起因する抵抗のみを分離するために、焼結体厚み依存性に着目した。先述した抵抗成分の内、LCO 焼結体の厚みに依存する成分は LCO 内の Li イオン伝導であり他の抵抗は焼結体厚みにより変化しない。そのため、電子ブロッキングセルの総抵抗の LCO 焼結体の厚み依存性は LCO 焼結体の Li イオン伝導のみを反映すると考えられる。そこで、図 2.9 に示すセルを作製し、セルの総抵抗と焼結体厚みの依存性を導出し、その傾きから Li イオン伝導率を推定した(図 2.10)。

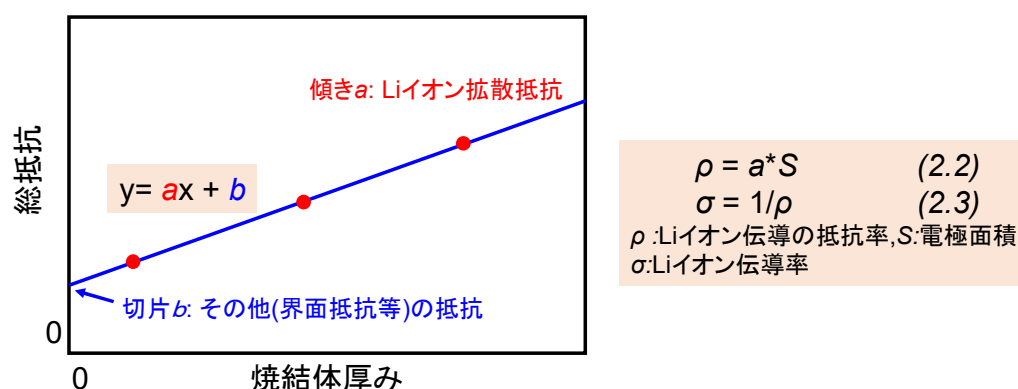


図 2.10 セル総抵抗の厚み依存を使用した Li イオン伝導率導出法

2.2.11 充放電特性評価

LCO 焼結体正極の充放電特性を測定するため使用する焼結体を約 180 μm まで研磨し、スパッタリング装置(JFE-1100E, 日本電子(株)製)により片面に Au をスパッタした。そして図 2.11 に示すハーフセルを Ar が充填されたグローブボックス内で組み立てた。

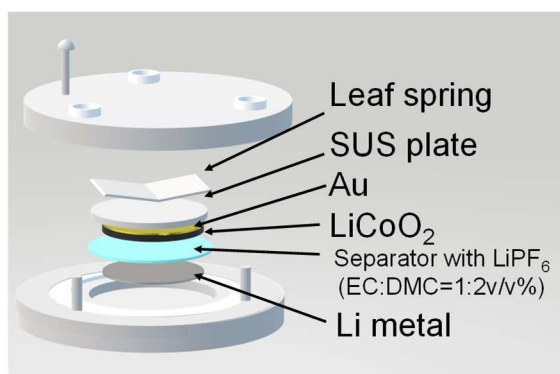


図 2.11 充放電試験用セル

組み立てたセルを用いて充放電試験装置(HJ1003SD8, 北斗電工(株)製)により 25°C で充放電試験を行った。理論容量は $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ において $x = 0-0.5$ の範囲での反応を想定し 137 mAh g^{-1} とし、カットオフ電圧は 4.2–3.0 V、レートは 0.03 C(33 時間充放電)または 0.1 C(10 時間充放電)とした。

2.3 結果

2.3.1 過剰 Li が結晶構造に及ぼす影響

LCO の結晶構造分析のため、LCO 焼結体を粉砕した粉末について XRD を測定した。図 2. 12 に焼結体粉末の XRD パターンを示す。いずれの組成においても、 $R\bar{3}m$ に帰属される層状岩塩構造の LiCoO_2 単相を確認した。

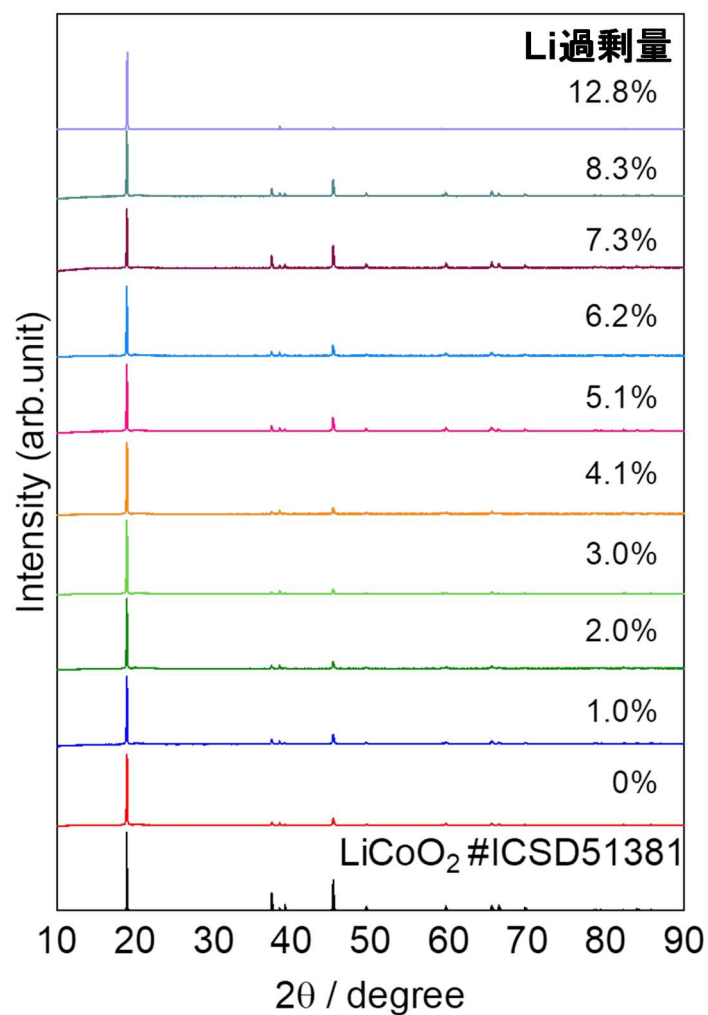


図 2. 12 LCO 焼結体粉末の XRD パターン

2.3.2 過剰 Li が微細構造に及ぼす影響

LCO 焼結体正極の微細構造に過剰 Li が及ぼす影響を検討するため、光学顕微鏡により微細構造を観察した。焼結体表面を鏡面研磨した後、850°C でサーマルエッジングした。図 2.13 に熱処理後の LCO 焼結体表面の光学顕微鏡像を示す。図 2.13(a)に示す化学量論組成と比較し、(b)の Li2.0%過剰は粒成長を確認した。緒言で述べたように、Kajiyama らは過剰 Li を添加すると LCO の粒成長が促進されることを報告している[1]。このことから、この粒子サイズの増大は過剰 Li 添加による粒成長促進のためと考えられる。また、(c), (d)の Li7.3%過剰,12.8%過剰の組成では Li2.0%過剰でみられた細長い粒子形状ではなく、等方的に成長した粒子が多く観察された。Ceder らの報告によると、Li が過剰になることで、*c* 面の表面エネルギーが増大し *c* 面の成長が抑制されることが示唆されている[2]。そのため、このような過剰 Li 添加に伴う粒子形状の変化は、過剰 Li 添加により *c* 面の結晶成長が抑制されたことが要因と考えられ、Li2.0%過剰の細長い粒子の長辺が *c* 面に相当すると推察される。

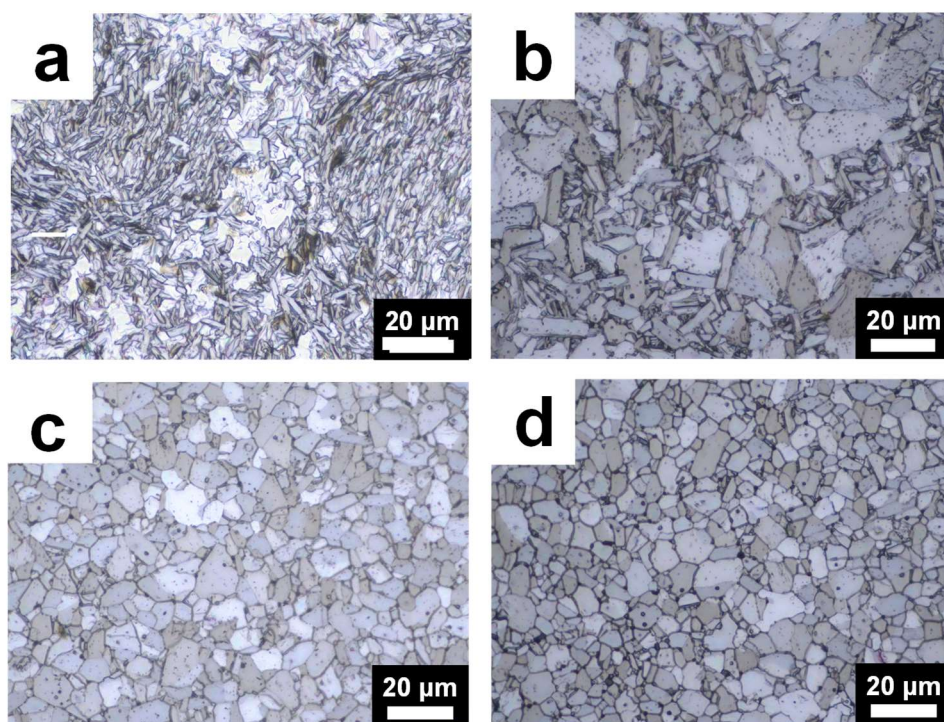


図 2.13 熱処理後 LCO 焼結体表面の光学顕微鏡像(a)化学量論組成,(b)Li2.0%過剰、(c)Li7.3%過剰,(d)Li12.8%過剰

さらに詳細に検討するため、焼結体断面を STEM により観察した。図 2.14 に Li2.0%過剰及び Li7.3%過剰 LCO の断面 STEM 像を示す。Li2.0%過剰では、平板状粒子が長辺を接触するように堆積している構造となっていることがわかった。一方、Li7.3%過剰では等方的に成長した粒子が接合していることがわかった。この結果は、焼結体表面の観察結果と一致した。

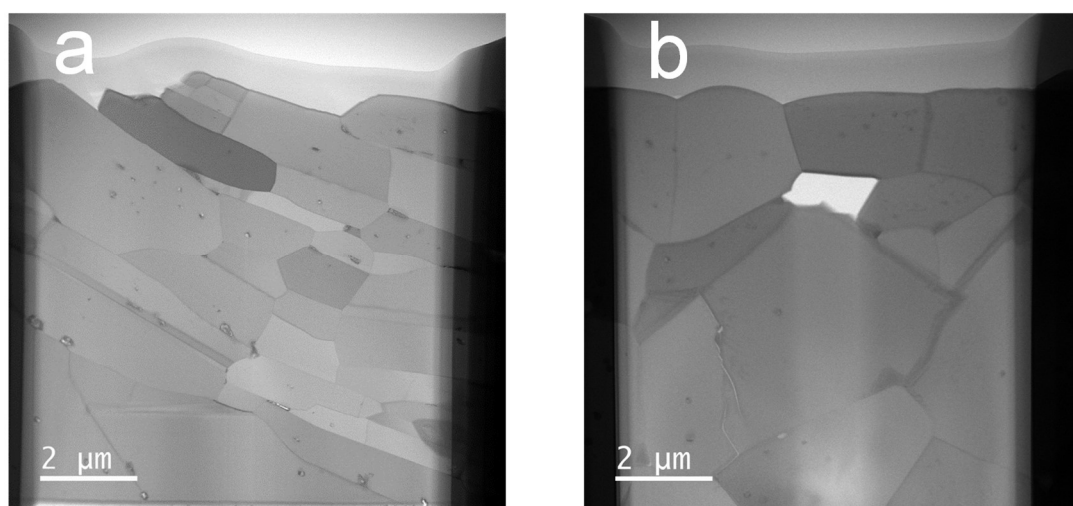


図 2.14 LCO 焼結体の断面の STEM 像(a)Li2.0%過剰、(b)Li7.3%過剰

また、断面の STEM 観察に加え焼結体の粒界の EELS(電子エネルギー損失分光法)により、粒界の不純物の有無を評価した。図 2.15 は Li7.3%過剰 LCO の粒界の EELS スペクトルを示す。粒界付近の EELS スペクトル(d-f)では(c)に示すような炭酸リチウムに起因すると考えられるピークは確認されず、粒界での Li 過剰添加による不純物の発生は確認されなかった。

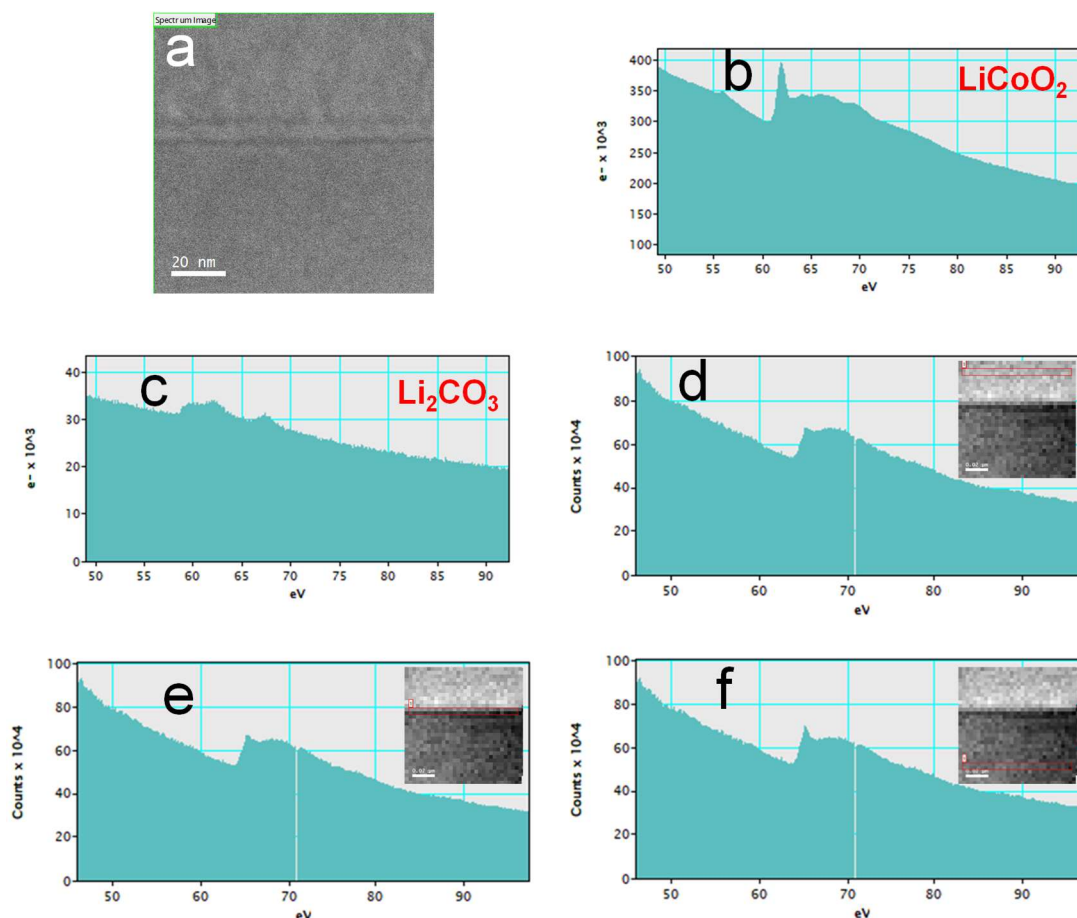


図 2.15 (a)Li7.3 %過剰の粒界の STEM 像、(b)LiCoO₂、(c)Li₂CO₃ の EELS スペクトル、(d-f)Li7.3 %過剰 LCO の粒界の EELS スペクトル。

2.3.3 過剰 Li が配向性に及ぼす影響

前項で述べたように、過剰 Li 添加により粒子形態の変化が観察され、粒子が配向している可能性が示唆された。Yamada らの報告[12]をもとにすると、LCO 焼結体の結晶配向性は LCO 焼結体の電気化学的特性に影響すると考えられる。そこで、LCO 焼結体の *c* 軸配向性を XRD 測定から評価した。図 2.16 に Li 過剰量と *f*₀₀₃ の相関を示す。化学量論組成では 71%程であった *c* 軸配向度は Li 過剰量の増加に伴い減少する傾向が確認され、Li7.3%過剰以上の組成では 20% 以下の値まで低下した。

過剰 Li による *c* 軸配向度低下の要因をさらに検討するため、LCO 粉末の観察及び焼結前の LCO 成形体の *c* 軸配向度を評価した。図 2.17 に化学量論組成及び Li12.8%過剰の焼結前後の *c* 軸配向度を示す。LCO 粉末は SEM 観察では明確な差異は確認されなかったが、図 2.18 の成形体の *c* 軸配向度は焼結体の値と類似していた。2.3.2 で述べた通り、LCO の *c* 面の結晶成長は過剰 Li により抑

制される可能性がある。また、2.3.2 の微細構造観察により、Li 過剰量の少ない組成では LCO 焼結体は平板状の粒子が堆積したような構造をしていることを確認した。

これらの結果及び、図 2.17 を考慮すると過剰 Li が焼成時の LCO の結晶成長に影響し、LCO 成形時の LCO 粉末の粒子形状に影響を与えたと考えられる(図 2.18)。平板状の粒子が多い化学量論組成または Li 過剰量の少ない組成は、成形時に c 面が優先配向したと考えた。一方、 c 面の成長が抑制された Li 過剰量の多い組成では優先配向が発生せず c 軸配向度が小さくなったと考えた。

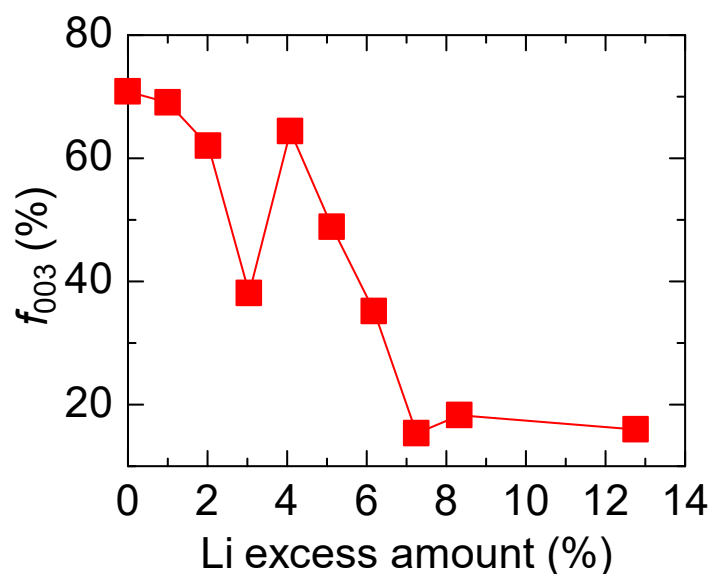


図 2.16 c 軸配向度(f_{003})と Li 過剰量の相関

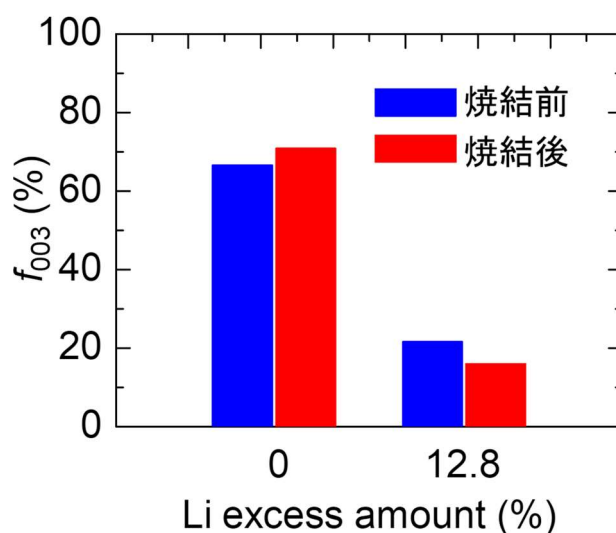
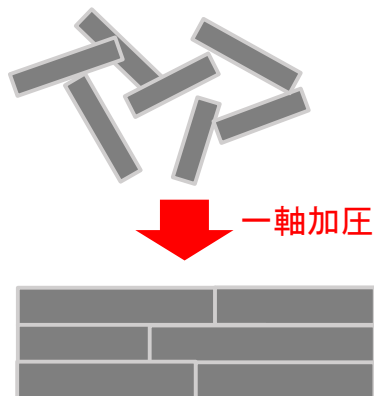
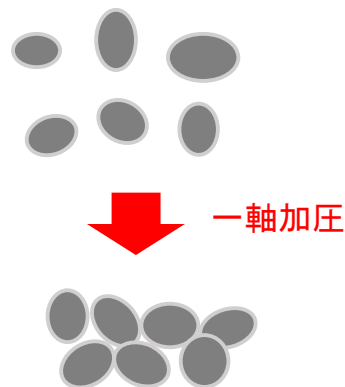


図 2.17 焼結前後の LCO ディスクの f_{003} の比較

化学量論組成



Li過剰組成



加圧による優先配向(c軸配向)が生じやすい 加圧による優先配向が生じにくい

図 2.18 化学量論組成及び Li 過剰 LCO の成形時の概略図

2.3.4 高温処理による組成ずれの検討

高温での焼成・焼結プロセスによる Li の揮発の影響を評価するために ICP を用いて Li/Co 比を評価した。図 2.19 には仕込み組成と ICP により導出した Li/Co 比の相関を示す。仕込み組成と比較し ICP により導出した Li/Co 比は減少していることが確認され、焼成・焼結による Li の揮発を確認した。また、仕込み組成基準での化学量論組成は ICP により導出した Li/Co が 1 を下回っており、Co 過剰であった。

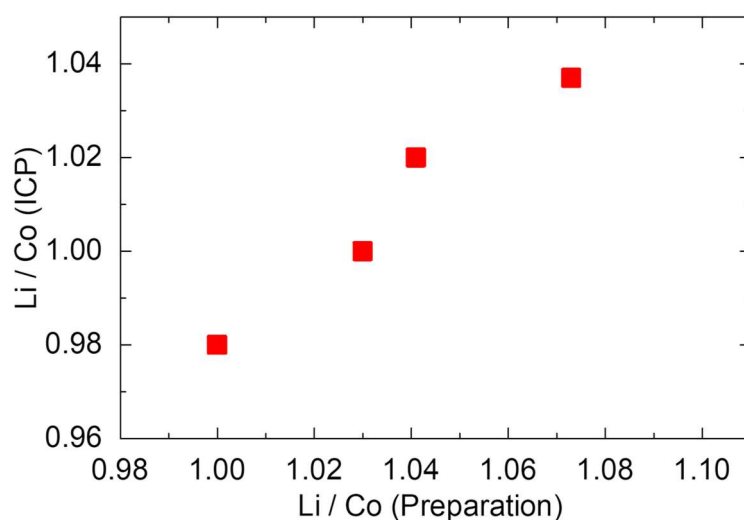


図 2.19 仕込み組成及び ICP により導出した Li/Co の相関

2.3.5 アンチサイト Li 欠陥の評価

過剰 Li の存在状態として、格子間 Li[8]及び、Co サイトに Li が置換されたアンチサイト Li 欠陥[6]が提唱されている。そして、この二つの存在状態の差は、熱処理温度であり、格子間 Li が 800°C、アンチサイト Li が 900°C となっており、アンチサイト Li 欠陥の報告のほうが高温で熱処理することで得られる。したがって、1000°C で焼結している本研究の Li 過剰 LCO では、アンチサイト Li 欠陥が生じると推察される。そこで、 ^7Li MAS-NMR 測定から、アンチサイト Li 欠陥の有無を評価した。図 2.20 に各組成の NMR スペクトルを示す。Li5.1%過剰以上の組成では 3、-6、-16 ppm 付近にマイナーピークを確認した。過去の報告では、アンチサイト Li 欠陥の電荷補償のために生じた酸素空孔により Co^{3+} の 3d 軌道が分裂し(図 2.20(b))するモデルが提唱されている [6]。そして、3、-6 ppm のピークは酸素空孔を貫通する Co^{3+} の d_{z^2} 軌道と Li の 2s 軌道との相互作用に起因し、-16 ppm のピークは d_{z^2} 軌道の単一電子の酸素軌道を介した Li との作用に起因すると考察している[6]。これらの結果と 2.3.4 の MAS-

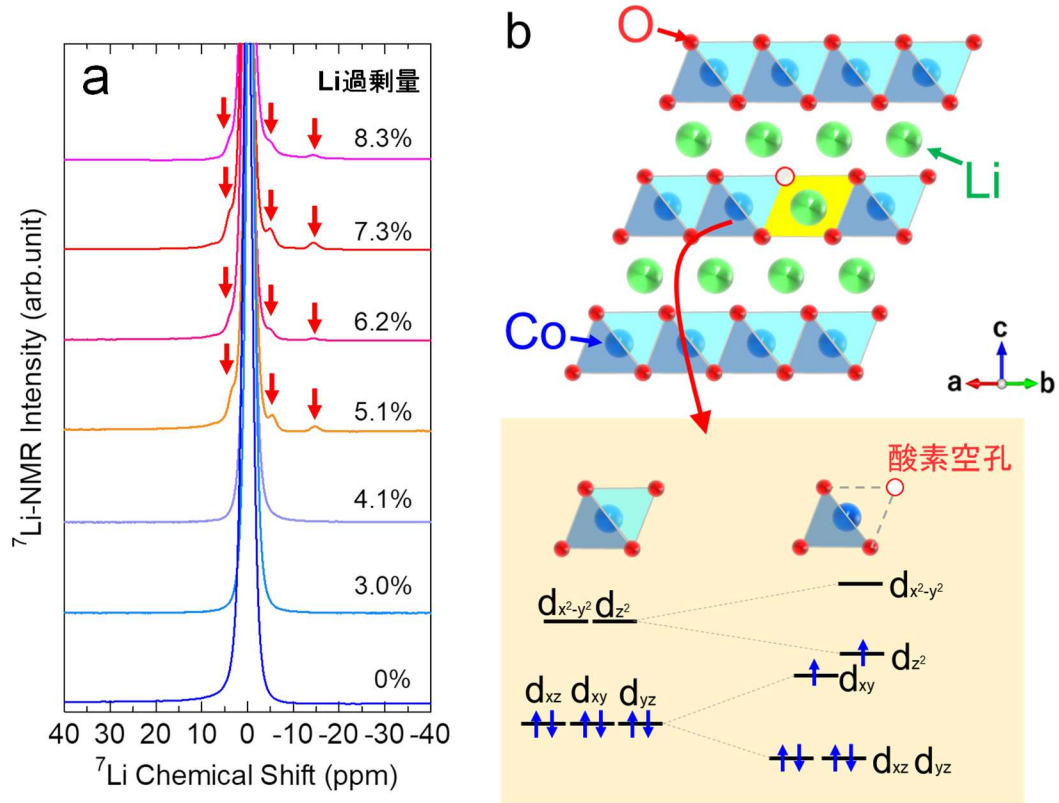


図 2.20 (a)LCO の ^7Li MAS-NMR スペクトル、(b)アンチサイト Li 欠陥-酸素空孔生成に伴う Co^{3+} の 3d 軌道の分裂

NMR の結果から、Li5.1%以上の組成では最大約 4%のアンチサイト Li 欠陥が形成されていることが示唆された。

2.3.6 過剰 Li が電子伝導性に与える影響

LCO への過剰 Li 添加が電子伝導率に与える影響について検討した。図 2.21 に過剰 Li 量と直流二端子法により算出した電子伝導率の相関を示す。Li 過剰量が増大すると Li4.1%過剰までは電子伝導率が増大する傾向がみられた。しかし、Li5.1%過剰以上の組成では、Li 過剰量増大に伴い電子伝導率が低下する傾向が得られた。

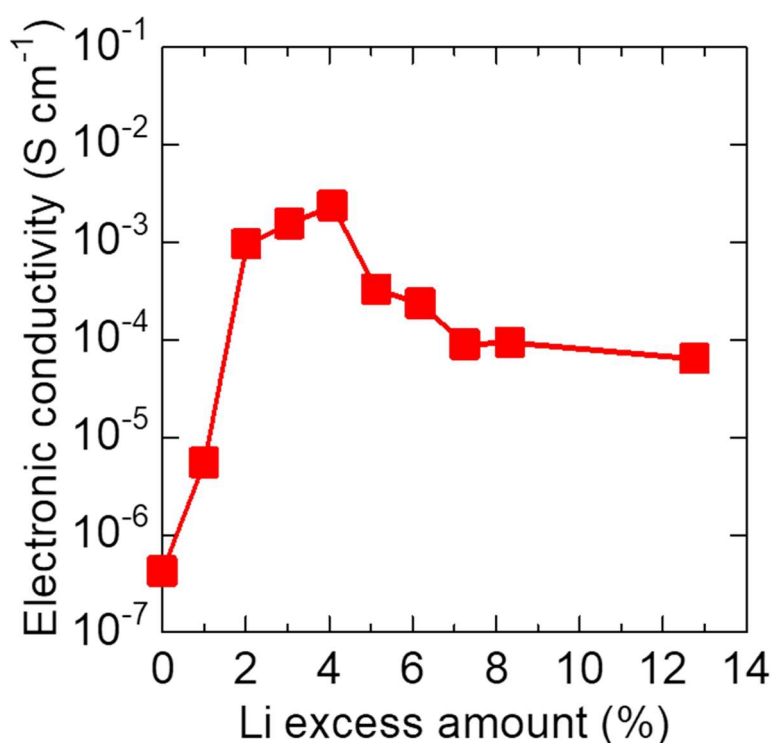


図 2.21 Li 過剰量及び電子伝導率の相関

電子伝導率の変化は、結晶配向性あるいは欠陥構造に由来すると考えられる。そこで、2.3.3 で求めた c 軸配向度(f_{003})と電子伝導率の相関を調べた。結果を図 2.22 に示す。アンチサイト Li 欠陥が確認されなかった化学量論組成から Li4.1%過剰までの組成では c 軸配向度が減少するに伴い電子伝導率が増大する傾向を示した。従って、これらの組成では過剰 Li 添加による c 軸配向度低下が電子伝導率増大に寄与したと考えられる。一方、アンチサイト Li 欠陥が確認された Li5.1%過剰以上の組成では、 c 軸配向度と電子伝導率に相関がみられなかった。したがって、アンチサイト Li 欠陥が確認された組成域では、配向性の変

化ではなく、アンチサイト Li 欠陥の生成が電子伝導率の低下に寄与したと考えられる。

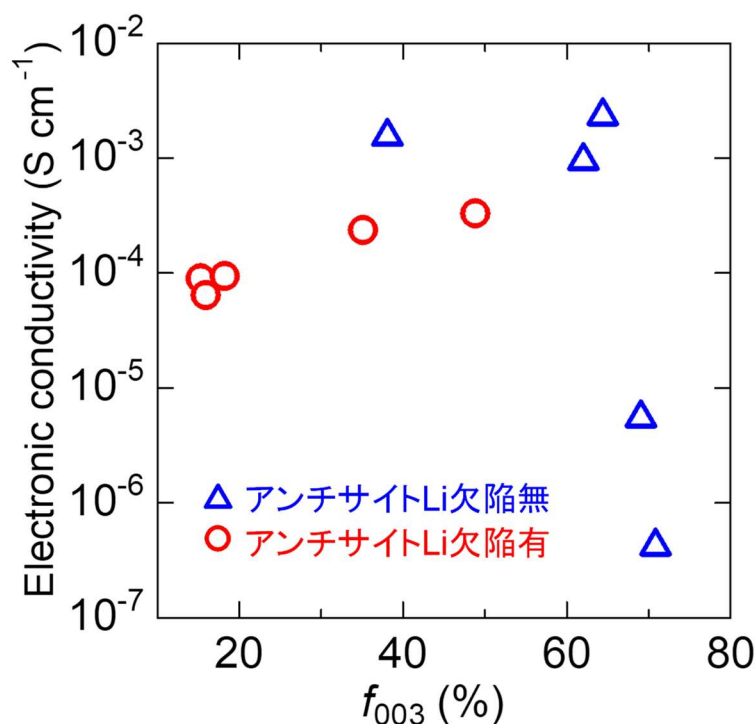


図 2.22 c 軸配向度(f_{003})と電子伝導率の相関

LCO は p 型半導体であり、異常原子価である Co^{4+} がホール伝導を担う。つまり、電子伝導率の変化には、Co の酸化状態の変化が伴うと考えられる。そこで電子伝導に関し、詳細に考察するため、ESR 測定により Co の酸化状態を評価した。図 2.23(a) に LCO の ESR スペクトルを示す。また、図 2.23(b) に ESR スペクトルのピーク最大値と電子伝導率の相関を示す。 $g \approx 2.13$ 付近にピークが見られた。これは過去の報告[13]から、Low spin の Co^{4+} の不対電子に相当すると考えられる。Li1.0%過剰及び Li4.1%過剰を比較すると Li4.1%過剰において、ESR スペクトルのピーク強度の明確な増大がみられた。すなわち、過剰 Li 添加により、Li/Co が増大し、Li の揮発によりわずかに生じると考えられる Li サイトの Co の減少や Li が少量 Co サイトに置換したことによる電荷補償が発生し Co^{4+} 量が増大したと考えられる。したがって、この二組成における電子伝導の増大は、 c 軸配向度低下に加え、 Co^{4+} 生成に伴うキャリア濃度の増大に起因すると考えられる。一方、Li7.3%では、ピーク強度の低下が確認され、 Co^{4+} が

減少することが確認された。これは過剰 Li により生じたアンチサイト Li 欠陥が、すべて Co^{4+} で補償されず、酸素空孔により補償されたためと考えられる。すなわち、アンチサイト Li 欠陥は、少量では Co^{4+} 、ある閾値を超えると酸素空孔で補償されると推察される。このような、アンチサイト Li 欠陥量の増大に伴う電荷補償の変化により、 Co^{4+} が減少し、結果として電子伝導度が低下したと考えられる。

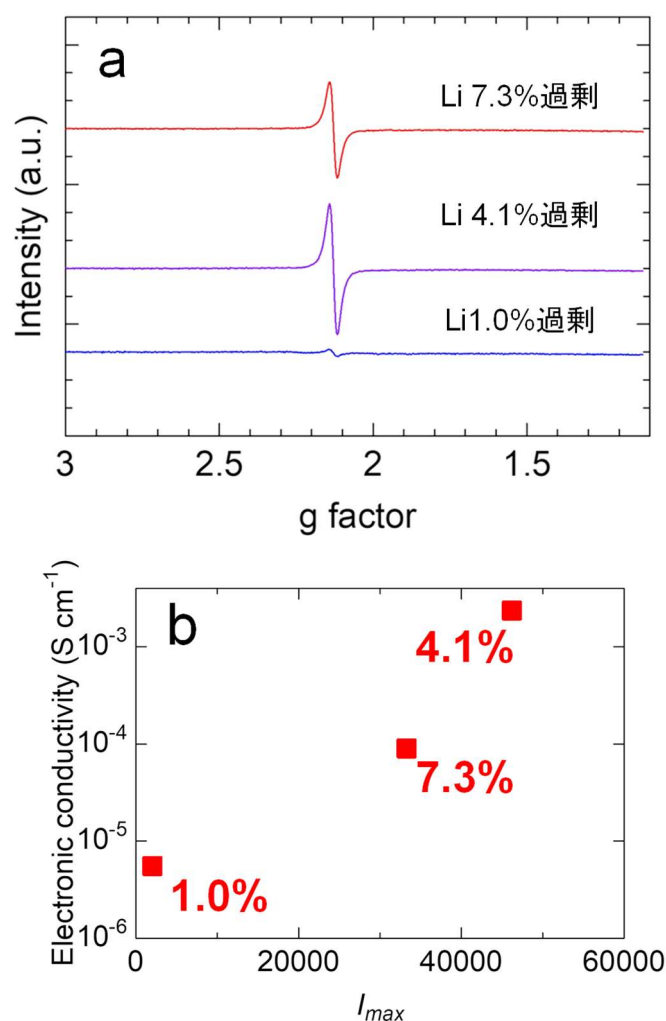


図 2.23 (a)LCO の ESR スペクトル、(b)ESR スペクトルの最大値(I_{max})及び電子伝導率の相関

2.3.7 過剰 Li が Li イオン伝導性に与える影響

過剰 Li が LCO 焼結体のリチウムイオン伝導率に与える影響について検討した。図 2.24(a)に Li3.0%, 4.1%, 5.1%, 7.3%過剰 LCO の Li イオン伝導率を示す。

Li4.1%過剰の組成では $8.4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ であった Li イオン伝導率は Li7.3%過剰とすることで、 $2.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ まで増大した。

また、2.3.5 で検討した電子伝導率と同様に Li イオン伝導率は焼結体の c 軸配向度に影響を受ける。図 2.24(b)には c 軸配向度及び Li イオン伝導率の相関を示す。 c 軸配向度の低下に伴い Li イオン伝導率が増大する傾向が見られ、過剰 Li 添加による c 軸配向度の減少が Li イオン伝導率増大に寄与することがわかった。しかし、アンチサイト Li 欠陥を含まない Li3.0%過剰及びアンチサイ

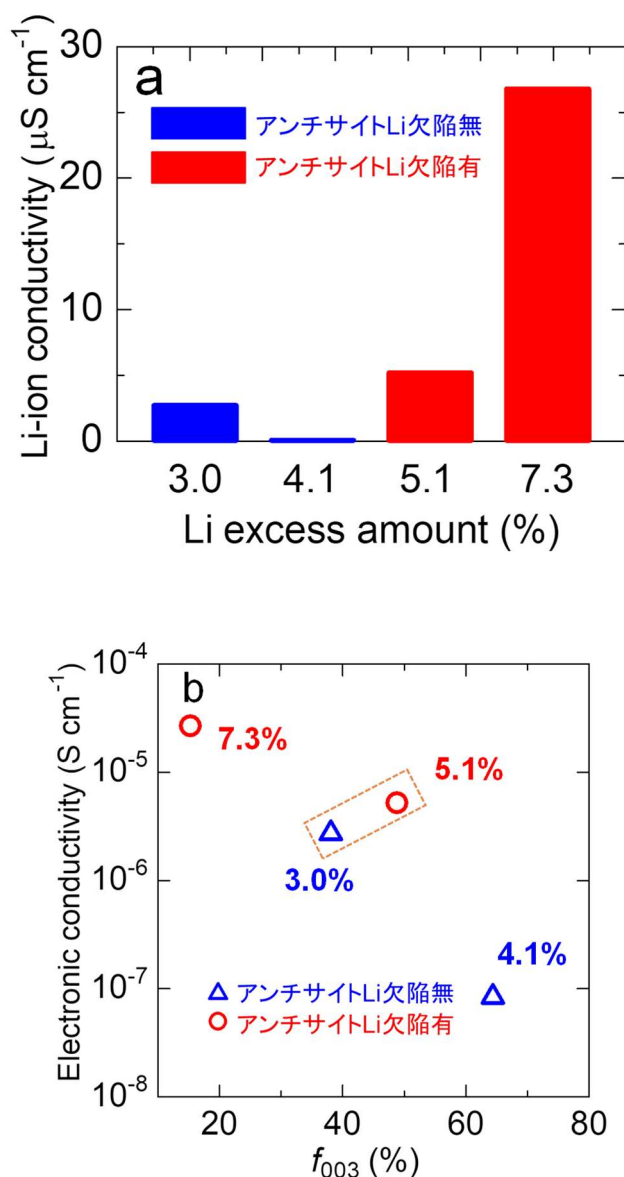


図 2.24 (a)LCO の Li イオン伝導率比較、(b) c 軸配向度(f_{003})と Li イオン伝導率の相関

ト Li 欠陥が存在する Li5.1%過剰を比較すると、Li3.0%過剰のほうが、*c* 軸配向度が低いにもかかわらず、Li5.1%過剰よりも、Li イオン伝導率が低いことがわかる。これは、Li5.1%過剰において、アンチサイト Li 欠陥の導入により、Li イオン伝導率が増大したことを示している。すなわち、DFT 計算で示唆されたアンチサイト Li 欠陥による *c* 軸方向のイオン伝導増大効果が実験的に実証されたことを示している。

また、図 2.25 に 4.2 V まで CCCV 充電した LCO の Li イオン伝導率を示す。Li イオン伝導率は充電に伴い 10^{-4} ~ 10^{-5} S cm⁻¹ まで増大することを確認した。これは脱 Li に伴う Li イオン空孔増大によると考えられ、過去の Li イオンの拡散係数の充電深度依存で報告されている傾向と一致している。

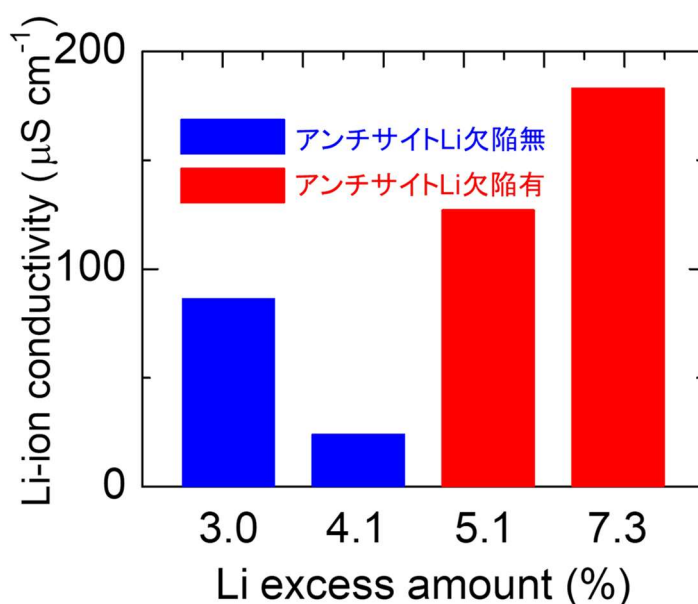


図 2.25 充電後 LCO の Li イオン伝導率比較

2.3.8 過剰 Li が充放電特性に与える影響

過剰 Li が LCO 焼結体の充放電特性に与える影響について検討した。初めに 0.03C(33 時間充放電)で 3 サイクル充放電試験を行った。図 2.26(a-c)に Li1.0 %、3.0 %、7.3 %過剰の 0.03C の 1 サイクル目の充放電カーブ(d)に Li 過剰量と 3 サイクル分の放電容量を示す。1 サイクル目の充電カーブの容量に大きな差はなかったが、放電容量は Li 過剰量の増加に伴い増大する傾向がみられた。また、Li7.3 %過剰において最大の 11.2 mAh cm⁻² の容量が得られた。これは一般的な正極の面積容量(約 3 mAh cm⁻²[14])の約 3 倍の値であり、高密度焼結厚膜電極による、高容量化の可能性を示している。

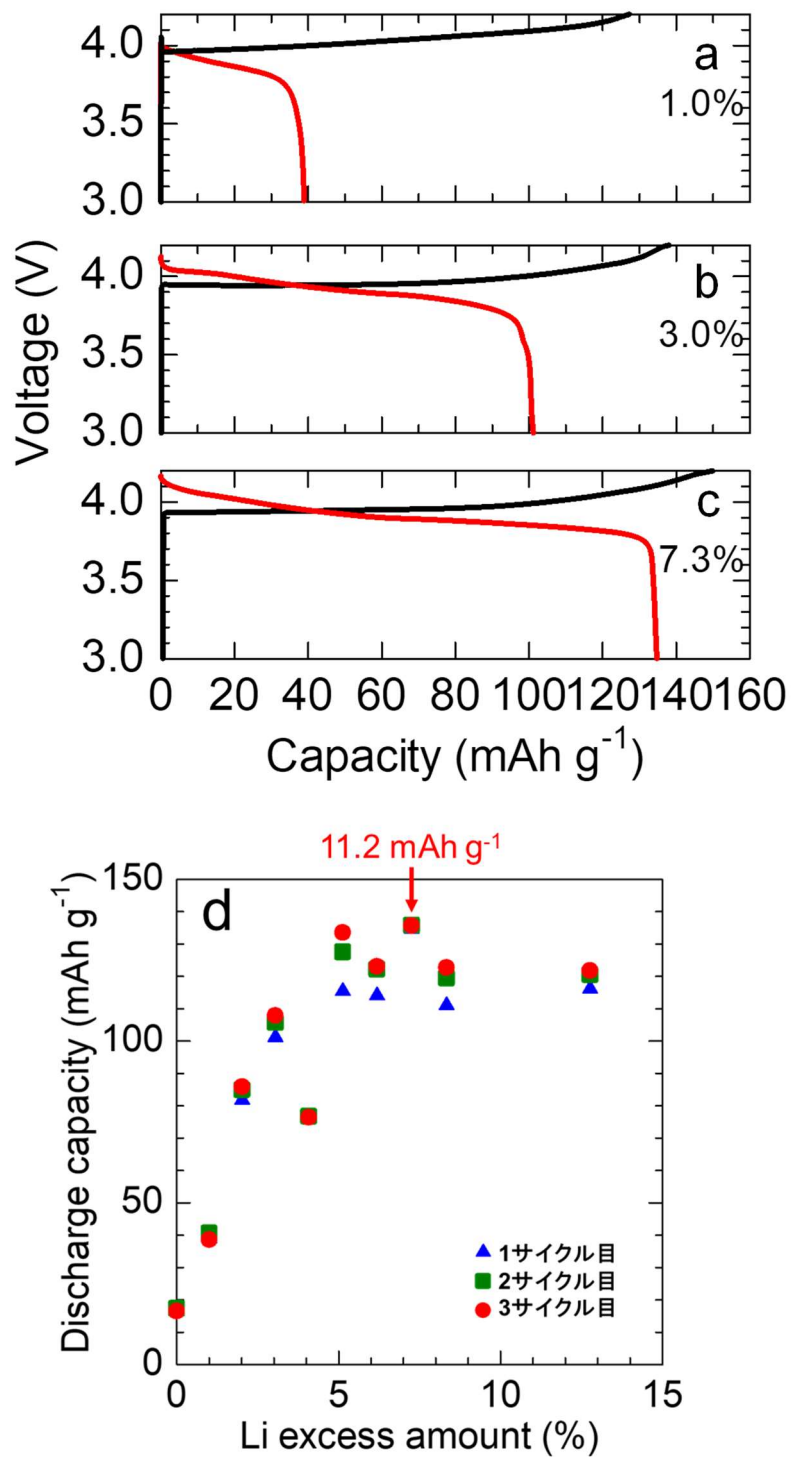


図 2.26 Li(a)1.0%過剰、(b)3.0%過剰、(c)7.3%過剰 LCO の 0.03C 充放電の 1 サイクル目充放電カーブ、(d)Li 過剰量と 3 サイクル分目までの放電容量の相関

電子伝導性・Li イオン伝導性と同様に充放電特性も c 軸配向度(f_{003})に依存すると考えられる。図 2.27 に、 c 軸配向度(f_{003})と放電容量の相関を示す。Li イオン伝導率と同様に c 軸配向度低下により放電容量が低下する傾向が得られた。また、Li イオン伝導率と同様に、アンチサイト Li 欠陥が検出されていない Li3.0 %過剰及びアンチサイト Li 欠陥が検出された Li5.1%過剰を比較すると、Li3.0 %過剰のほうが c 軸配向度が低いにもかかわらず、Li5.1%過剰のほうが高い値を示していた。この結果から、Li イオン伝導率は LCO 高密度焼結厚膜電極の充放電特性に影響を与えること及び、過剰 Li 添加による c 軸配向度低下とアンチサイト Li 欠陥導入による Li イオン伝導率増大が放電容量増大に寄与したことが明らかになった。

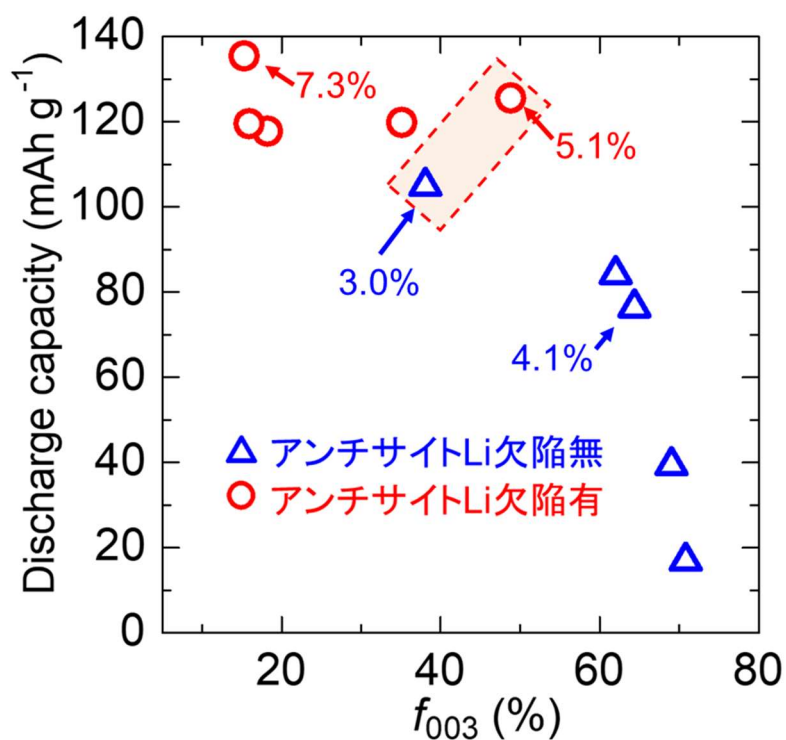


図 2.27 c 軸配向度(f_{003})と放電容量の相関

また、図 2.28 には 1 サイクル目の充電容量及び放電容量と Li イオン伝導率の相関を示す。充電容量は Li イオン伝導率増大によりわずかな増加を確認したが、低 Li イオン伝導率でも理論容量に近い容量が得られている。一方、放電容量は Li イオン伝導率増大に伴い明瞭に増大していることを確認した。このことから Li イオン伝導率は充電容量よりも放電容量に強く影響することがわかった。

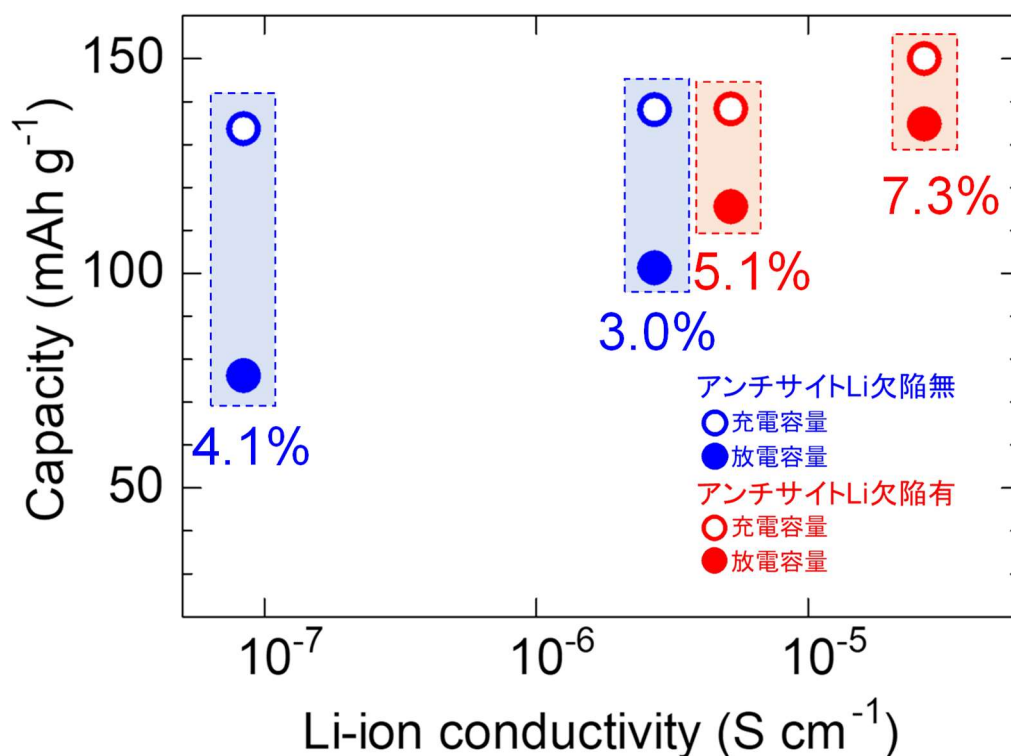


図 2.28 サイクル目充電容量・放電容量と Li イオン伝導率の相関

図 2.28 の結果を考慮し、Li イオン伝導率が充放電特性に影響を与えるメカニズムを以下のように考察した。図 2.29 には Li4.1 %過剰及び Li7.3 %過剰の 1 サイクル目の充放電カーブの比較を示す。1 サイクル目充電時は、図 2.25 の結果を考慮すると脱 Li に伴い Li イオン伝導率が増大する。そのため、セルの過電圧は充電の進行に伴い低下し、充電初期の Li イオン伝導率によらず理論容量に近い値の容量が得られる。一方、放電時は、Li イオン伝導率が、充電前の数値へと減少する。そのため、放電の進行に伴い過電圧が増大する。その際、Li イオン伝導率が低い組成(図 2.20 中 Li4.1 %過剰)では一定以上の容量を放電すると焼結体内部に急激な濃度勾配が発生し表面付近の Li イオン濃度が増大し過電圧が増大するため、容量が制限される。一方、Li イオン伝導率が高い組成(図 2.20 中 Li7.3 %過剰)では、理論容量近くまで放電しても内部に Li イオン伝導率が高いため、Li 拡散律速とならず、急激な濃度勾配は発生せず過電圧上昇が抑制され、高い容量が得られたと考えられる。このように、Li イオン伝導率は、放電時の過電圧上昇抑制に寄与すると考えられ、高密度焼結厚膜電極の設計において、Li イオン伝導率の増大が重要な因子の一つと考えられる。

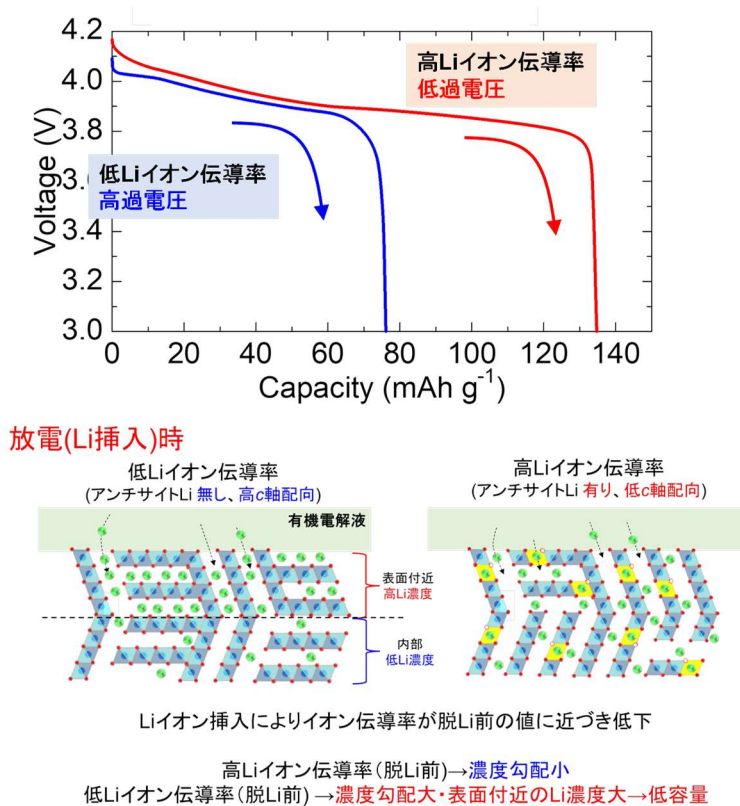
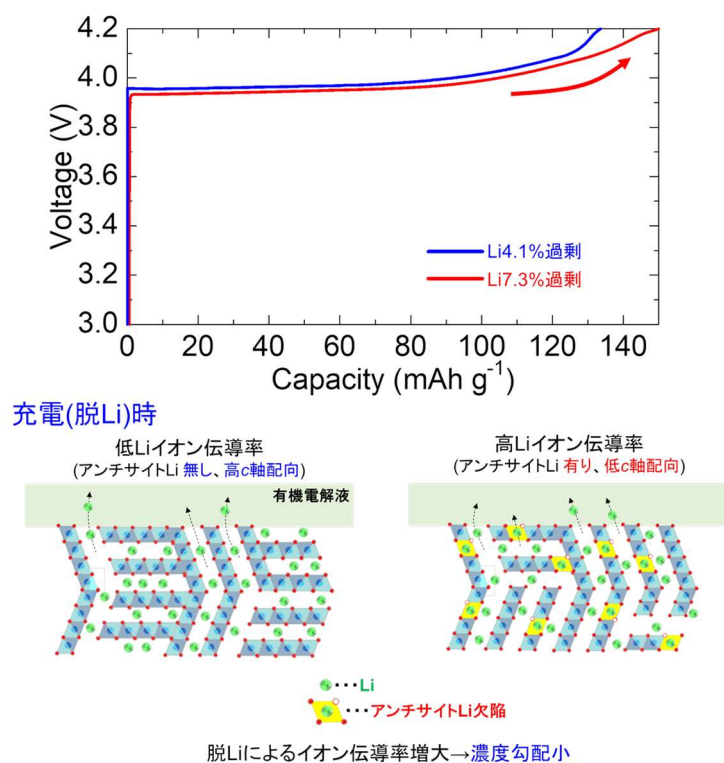


図 2.29 Li4.1%過剰及び Li7.3%過剰の 1 サイクル目の充放電カーブの比較及び充放電時の焼結体表面の概略図

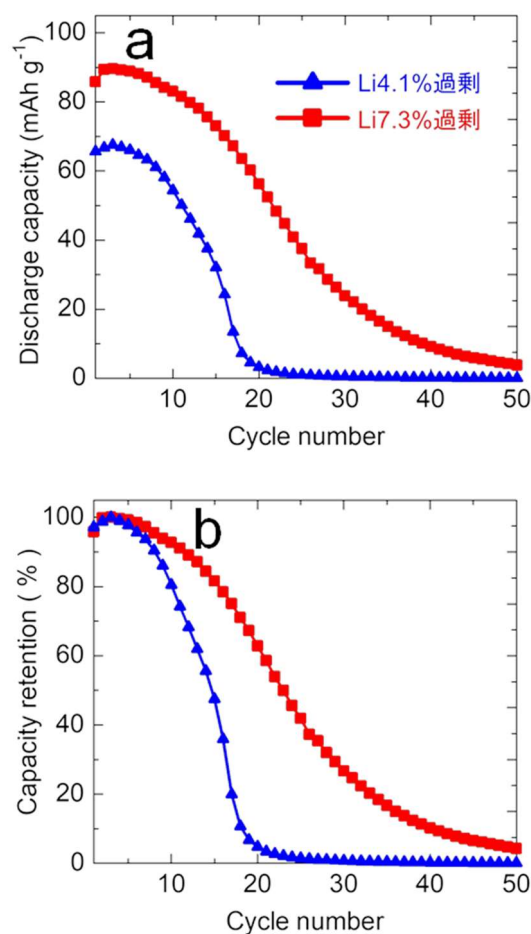


図.2.30 LCO 焼結体を用いたサイクル試験結果 (a)放電容量、(b)容量維持率

最後に、過剰 Li が LCO 高密度焼結厚膜電極のサイクル特性に与える影響について検討した。サイクル試験には、膜厚約 130 μm の LCO 焼結体を使用し、充放電レートは、0.1 C とした。結果を図 2.30 に示す。Li 過剰 7.3 %過剰が高い容量を示し、容量維持率もその他の試料よりも高い値となった。このことから LCO 焼結体への過剰 Li の添加は、Li イオン伝導率の向上、放電容量の増大だけではなく、サイクル特性向上にも寄与することがわかった。

2.4 総括

本章では LCO 高密度焼結厚膜電極に過剰 Li 添加が及ぼす影響について検討した。その結果、過剰 Li 添加により、*c* 軸配向度低下すること、アンチサイト Li 欠陥が導入されることを明らかにした。そして、これら二つの効果により Li イオン伝導率が増大することを実験的に証明した。さらに、Li イオン伝導率増

大により、放電時の過電圧増大が抑制され、充放電特性を飛躍的に改善できることを明らかとした。また、高密度焼結厚膜電極において、最大で 11.2 mAh cm^{-2} の容量が得られることを実証した。また、図 2.31(a)に示すセルの正極に図中の理想的な LCO 高密度焼結厚膜電極の代わりに本章で作製した過剰 7.3 %Li 過剰 LCO 高密度焼結厚膜電極を適用した場合、化学量論組成の LCO と比較し高い体積エネルギー密度が得られ、予想されるエネルギー密度の 95 %以上を達成できる計算になる。そして、高密度焼結厚膜電極の Li イオン伝導率増大が高密度焼結厚膜電極の重要な設計指針の一つであることが示された。

しかし、本章の検討ではレートが 0.03 C (33 時間充放電)であり、実用化を視野に入れた場合は約 10 倍高い電流密度が必要と考えられる。そのため、今後は他元素置換や作製プロセスの最適化により、伝導率を $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ まで増大することが必要と考えられる。

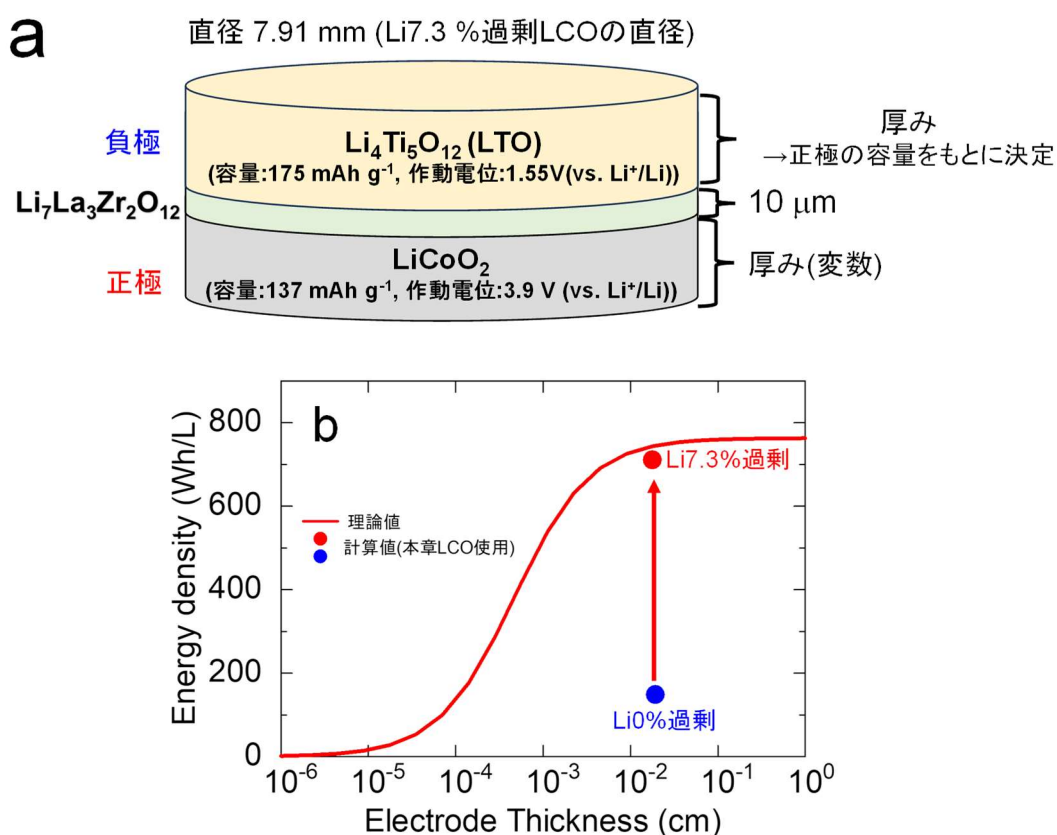


図.2.31 (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 LiCoO_2 を使用した全固体電池の概略図、(b) LCO の厚みと体積エネルギー密度の相関

2 章参考文献

1. Kajiyama, R. Nakamura, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **46**, 3 (1998).
2. D. Kramer, G. Ceder, *Chem. Mater.*, **21**, 3799–3809 (2009).
3. S. Frangini, S. Scaccia, M. Carewska, *Electrochim. Acta*, **48**, 3473–3479 (2003).
4. N. Imanishi, M. Fujii, A. Hirano, Y. Takeda, M. Inaba, Z. Ogumi, *Solid State Ion.*, **140**, 45–53 (2001).
5. S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas, *Solid State Ion.*, **128**, 11–24 (2000).
6. S. Levasseur, M. Ménétrier, Y. Shao–Horn, L. Gautier, A. Audemer, G. Demazeau, A. Largeteau, C. Delmas, *Chem. Mater.*, **15**, 348–354 (2003).
7. G. Hasegawa, N. Kuwata, Y. Tanaka, T. Miyazaki, N. Ishigaki, K. Takada, J. Kawamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 2438–2448 (2021).
8. M. Murakami, Y. Noda, Y. Koyama, K. Takegoshi, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15375–15385 (2014).
9. C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon. *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 5657 (1970).
10. Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, **20**, 673–676 (1991).
11. 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.
12. H. Yamada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, M. Hozumi, T. Saito, Y. Sakka, *APL Mater.*, **1**, 042110 (2013).
13. K. Mukai, Y. Aoki, D. Andreica, A. Amato, I. Watanabe, S. R. Giblin, J. Sugiyama, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, **89**, 094406 (2014).
14. F. Nagler, A. Flegler, G. A. Giffin, *Batteries Supercaps*, **6**, 1–9 (2023).

第 3 章

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極

3.1 緒言

2章の検討から、高密度焼結体厚膜電極において、材料そのもののLiイオン伝導率が重要な設計指針であることがわかった。そこで、本章では高密度焼結体厚膜負極として、高いLiイオン伝導体として報告されている $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO)に着目した。[1] LLTOは、ペロブスカイト型酸化物であり、 1000°C 以上の温度で処理することで、空間群 $P4/mmm$ に帰属される正方晶構造が安定となる。LLTOは $x=0.11$ の組成($\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$)で最も高いバルク

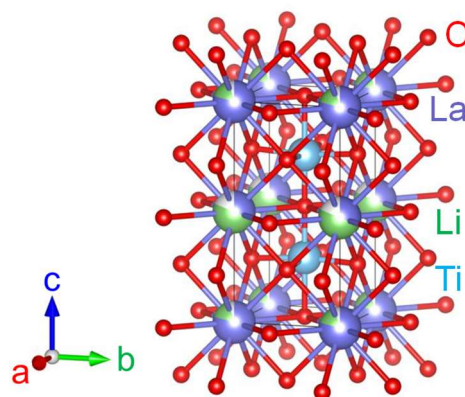


図.3.1 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の結晶構造

伝導性($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)を示す一方、粒界抵抗が高く、全イオン伝導率は $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度である。そのため、LLTOの伝導率改善に向けて、他元素置換効果が幅広く研究されている[2–5]。近年の研究では、Sr–Ta共置換により $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程の高い全イオン伝導率を達成できることが報告されている[2]。さらに、LLTOを固体電解質として使用した全固体電池の研究[6,7]も活発に進められている。

一方、LLTOの負極活物質への応用もすすめられている[8,9]。LLTOは1.5 V以下の電位で結晶中の Ti^{4+} が還元され、Liを結晶中に挿入可能である。Luらの報告によると、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ へのLi挿入は、正方晶から擬立方晶への相変態を伴い、1 V(vs. Li^+/Li)以下の電位で動作し、 225 mAh g^{-1} の可逆容量を示す。これは、 Ti^{4+} がすべて Ti^{3+} 還元になれ、さらに47%が Ti^{2+} まで還元される電気量に相当する。さらに、LLTO負極は、10 C(1/10時間充放電)で3000サイクル後も、79%の容量維持率を示し、サイクル安定性の面でも優れることが報告されている。[9]。この1 V以下の作動電位は酸化物の負極活物質として実用化されている $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [10]の平均作動電位(1.55 V vs. Li^+/Li)や高容量負極活物質として注目されている $\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2.5x}$ [11]の作動電位(1–2 V)と比較し、卑な電位であるため、電池起電力の増大が見込まれる。電池のエネルギー密度は、容量と正極/負極間の電位差の積で与えられる。そのため、正極はより貴な電位、負極は卑な電位で動作する材料を使用する程、高いエネルギー密度を有する電池を設計することができる。そのため低い動作電位を有するLLTOを高密度焼結厚膜電極に応用することで、エネルギー密度の増大が期待できる。しかし、課題として、LLTOはLiイオン伝導率は高いものの、電子伝導率が $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 以下と低く[1]、高い、電子・Liイオン混合伝導性が重要である高密度焼結厚膜電極への応用のためには電子伝導性制御が重要と考えられる。

そこで本章ではLLTO高密度焼結厚膜電極の電気化学的特性を検討した。ま

た、LLTO 焼結体の電子伝導性制御を目的として水素還元及び Mn 置換を検討した。

3.2 実験

3.2.1 材料合成

本章で使用した試薬を表 3.1 に示す。

表 3.1 試薬一覧

試薬名	化学式	純度 (%)	製造企業
炭酸リチウム	Li_2CO_3	99.99	レアメタリック(株)
酸化チタン	TiO_2	99.8	Sigma-Aldrich Co.
水酸化ランタン	$\text{La}(\text{OH})_3$	99.9	Sigma-Aldrich Co.
酸化マンガン	MnO_2	99.5	富士フィルム 和光純薬(株)

本章は LLTO 焼結体及び Mn 置換 LLTO 焼結体を固相反応により合成した。組成は $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557+1/3x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) とした。図 3.2 に LLTO 焼結体及び Mn 置換 LLTO 焼結体焼結体合成フローチャートを示す。原料を 2 mmφ のジルコニアボール及び溶媒としてのイソプロパノールとともにジル

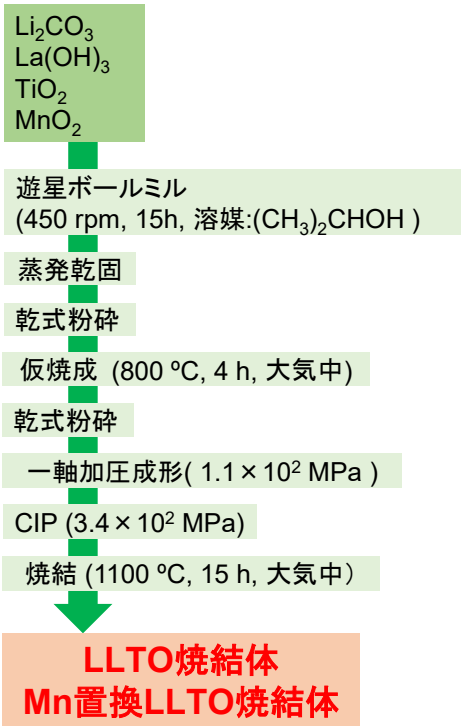


図 3.2 LLTO 及び Mn 置換 LLTO 焼結体の合成フローチャート

コニア容器に加え、450 rpm、15 時間遊星ボールミルにより粉碎した。粉碎後、蒸発乾固して粉碎し、卓上小型電気炉(NHK-170、日陶科学(株)製)を使用し大気中 800°C で 4 時間仮焼成を行った。仮焼成粉を一軸加圧成形により直径 10 mm のディスクに成形した。成形後冷間当方加圧(CIP)により、337 MPa の圧力で等方的に加圧した。その後、成形体を大気中で 1100°C 15 時間卓上小型電気炉(NHK-170、日陶科学(株)製)を使用し焼結した。焼結時には焼結体からの Li の揮発を防止するために成形体と同組成の仮焼成粉末で成形体を覆いパウダーベッドとした。

3.2.2 LLTO 焼結体の嵩密度測定

得られた焼結体の直径をノギス、厚みをマイクロメーターにより測定し焼結体の体積を算出し、質量を電子天秤で計測することにより焼結体の嵩密度を測定した。得られた焼結体の組成を以下の表 3.2 に示す。

表 3.2 LLTO 焼結体・Mn 置換 LLTO 焼結体の密度

x in $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56+1/3x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	Density (g cm^{-3})	Relative density(%)
0	4.97	99.1
0.025	4.96	98.2
0.05	5.04	99.0
0.075	5.00	97.6
0.1	4.78	92.5

3.2.3 X 線回折法による結晶構造解析

結晶構造観察は X 線回折装置(MiniFlex600、リガク(株)製)を使用して測定した。光源は Cu $K\alpha$ 線(波長 1.540557 Å)を使用し、スキャンスピード 4.0° min⁻¹、スキャンステップ 0.02°の条件で測定した。得られた解析パターンは解析ソフト(PDXL2、リガク(株)製)を使用して Rietveld 解析を行い、結晶構造パラメーターの決定及び不純物の有無を調査した。

3.2.4 微細構造観察

LLTO・Mn 置換 LLTO 焼結体の微細構造観察は SEM EDS により行った。観察には(JCM-7000、日本電子(株)製)を使用した。

3.2.5 電子・Li イオン伝導率評価

LLTO 焼結体及び Mn 置換 LLTO 焼結体の電子・Li イオン伝導率評価を行うために、焼結体を約 480 µm に研磨後、スパッタリング法 (SC-701MkII; サンヨー電子(株)製)により両面に Ag 電極を形成した。その後 Ar を充填したグローブボ

ックス内で図 3.3 に示すセルを作製し、電子伝導率・Li イオン伝導率測定を行った。25°C の恒温槽中で電子伝導率は直流二端子法、Li イオン伝導率は VSP-300 (Biologic 製) 交流インピーダンス測定により測定した。測定周波数は 7M-1 Hz とした。

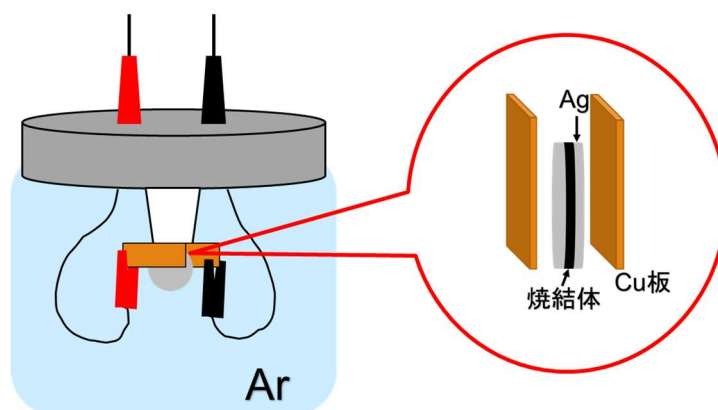


図 3.3 電子・Li イオン伝導率測定用セル

3.2.6 充放電特性評価

LLTO・Mn 置換 LLTO 高密度焼結厚膜電極の充放電特性を測定するため使用する焼結体を約 180 μm まで研磨し、スパッタリング法(JFE-1100E, 日本電子(株)製)により片面に Pt 電極を形成した。そして図 3.4 に示すハーフセルを Ar が充填されたグローブボックス内で組み立てた。組み立てたセルを用いて充放電試験装置(HJ1003SD8, 北斗電工(株)製)により 25°C で充放電試験を行った。理論容量は過去の報告[9]と A サイト空孔数を考慮し 323 mAh g^{-1} ($x = 0-2.113$ in $\text{Li}_{0.33+x}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$)と仮定し、カットオフ電圧は 3.0-0 V とした。

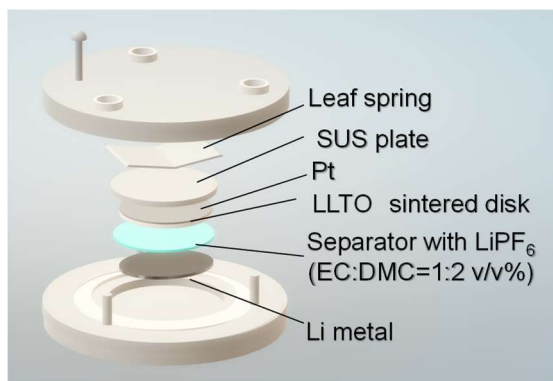


図 3.4 充放電試験用セルの概略図

3.2.7 水素還元処理による電子伝導率制御

LLTO 高密度焼結厚膜電極の電子伝導率制御のために、水素雰囲気中での還元処理に着目した。過去の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) に関する検討では、LTO を水素雰囲気中で熱処理を行うと Ti^{4+} が還元され、電子伝導率が増大し充放電特性が改善されることが報告されている。この報告をもとに LTO 同様 Ti^{4+} が含まれる LLTO 焼結

体の水素還元を検討した。図 3.5 には水素還元処理の概要図を示す。水素還元処理は管状炉(KTF035N2、JTEKT(株)製)を使用した。初めに脱水処理のために 200°C、1 時間 Ar 雰囲気中で熱処理を行った。その後 800°C で 10 時間 3% H_2 /Ar 雰囲気中で熱処理を行った。

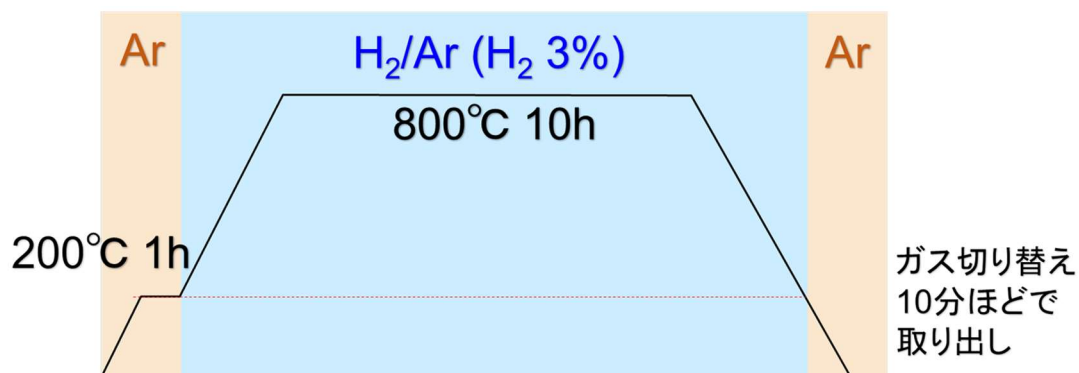


図 3.5 LLTO の水素還元のプロセス

3.3 結果

3.3.1 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 焼結体の結晶構造評価・微細構造評価

$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の結晶構造を XRD 測定により評価した。図 3.6 に $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 焼結体の XRD パターンを示す。正方晶の $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (空間群: $P4/mmm$)の単相を確認した。

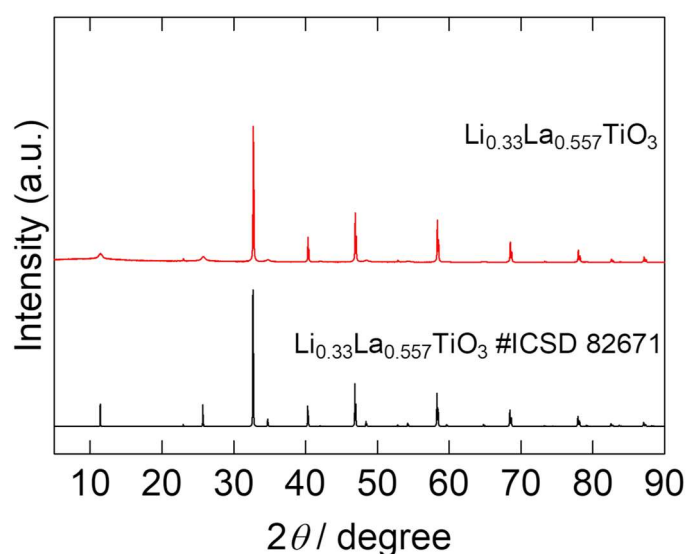


図 3.6 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の XRD パターン

図 3.7 に $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の SEM-EDS 像を示す。Ti の凝集を確認した。Jonderian らは純粋な LLTO 相を得るのは困難であり、 TiO_2 や $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ などの不純物相が共存することによって相が安定することを報告している。これを踏まえると、Ti の凝集は相安定のために存在していると考えられる。

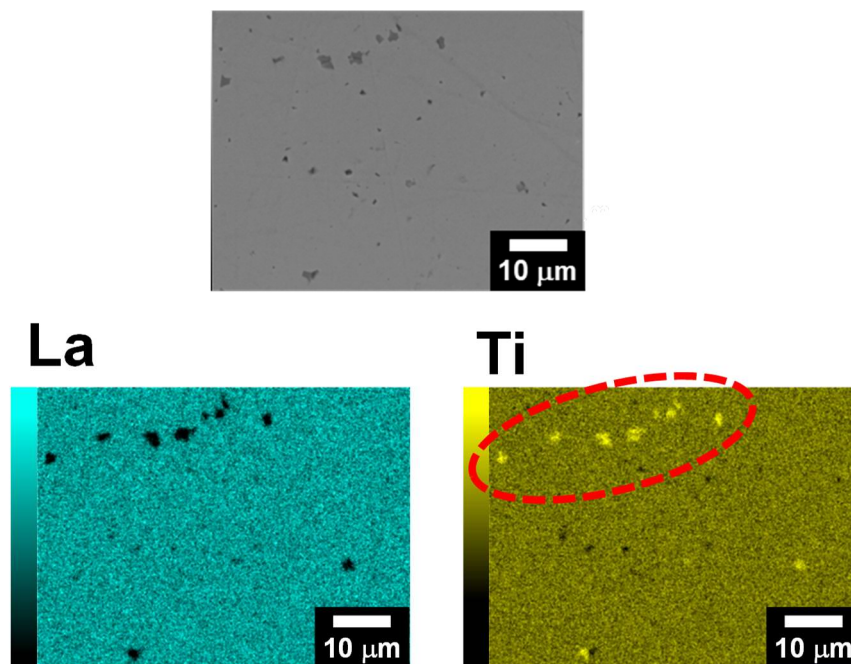


図 3.7 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の SEM-EDS 像

3.3.2 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 焼結体の電子・Li イオン混合伝導性評価

続いて $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の電子・Li イオン伝導率を測定した。図 3.8(a)に $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の交流インピーダンス測定により得られたナイキストプロットを示す。ナイキストプロットからは2つの半円(R_1, R_2)を確認した。この2つの半円はそれぞれバルクの Li イオン伝導及び、粒界の Li イオン伝導と推定された。また、図 3.8(a)中の等価回路を用いて、フィッティングを行いバルク及び粒界の Li イオン伝導率を算出した。バルクの Li イオン伝導率(σ_b)は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、過去の報告と同程度であった。また粒界の Li イオン伝導率は $2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり、バルクの Li イオン伝導率と比較して2桁ほど小さく、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 焼結体の Li イオン伝導は粒界の Li イオン伝導が支配的であった。

また、図 3.8(b)に $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 焼結体のトータルの Li イオン伝導率と電子伝導率の比較を示す。Li イオン伝導率と比較して電子伝導率は $1.1 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 $1.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の Li イオン伝導率と比較すると4桁ほど低いことを確認した。

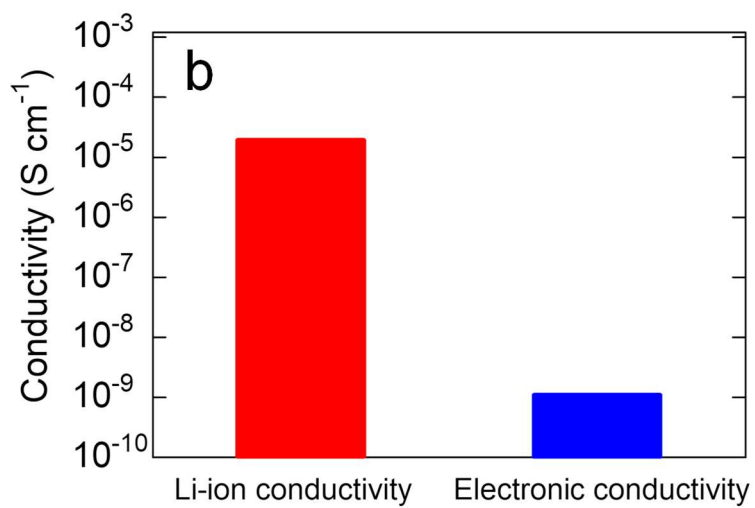
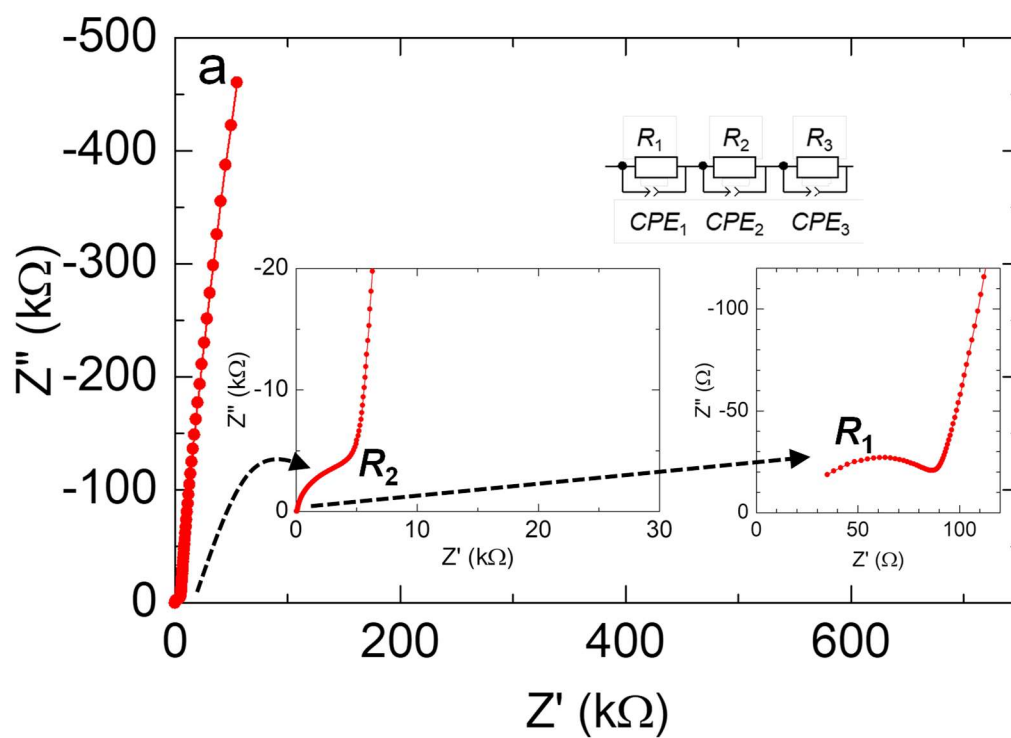


図 3.8(a) $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ のナイキストプロット及び等価回路、(b)電子伝導率と Li イオン伝導率の比較

また、図 3.9 には 2 章で検討した LCO と $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の電子伝導率・Li イオン伝導率の比較を示す。Li イオン伝導率は 2 章の LCO の最大値と同程度の値を示した。一方、電子伝導率は LCO の最大値と比較すると 6 桁ほど小さい値が確認され、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の電子伝導率制御の必要性が明らかになった。

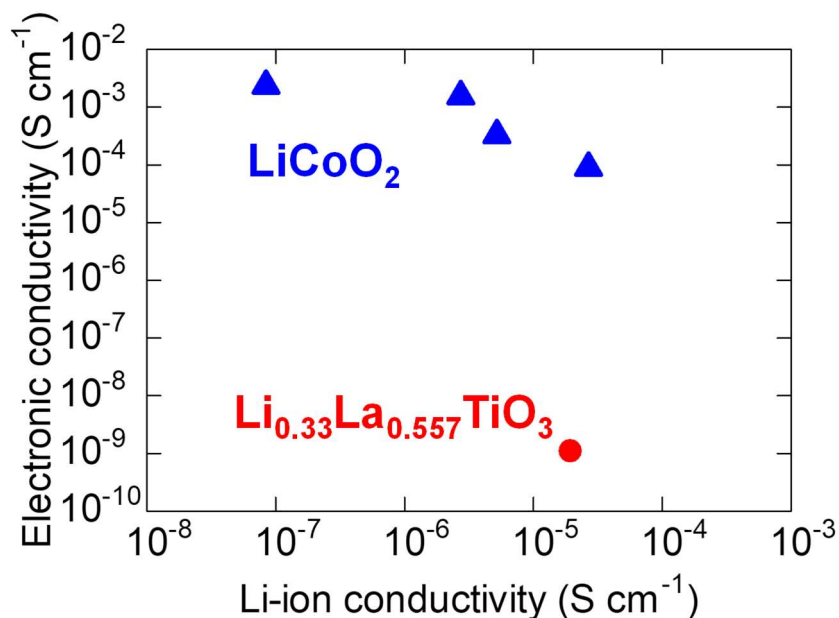


図 3.9 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ と LCO の電子伝導率・Li イオン伝導率の比較

3.3.3 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極の電極特性評価

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極の電極特性を評価するために 0.019 C (54 時間充放電: 0.53 mA cm^{-2}) での充放電試験を行った。図 3.10 には充放電カーブを示す。2 章の LCO 正極の検討では低電位から高電位側へのステップを充電としたが、本章の焼結体負極の検討では逆に高電位から低電位側へのステップを充電とした。充電容量は最大でも 70 mAh g^{-1} 弱であり、過去の LLTO 粉体を使用した電極で報告されている 225 mAh g^{-1} と比較すると、1/3 程度の容量しか得られなかった。また、1 サイクル目充電時には作動電位が 0.1 V 付近であり、容量も 40 mAh g^{-1} 以下であった。

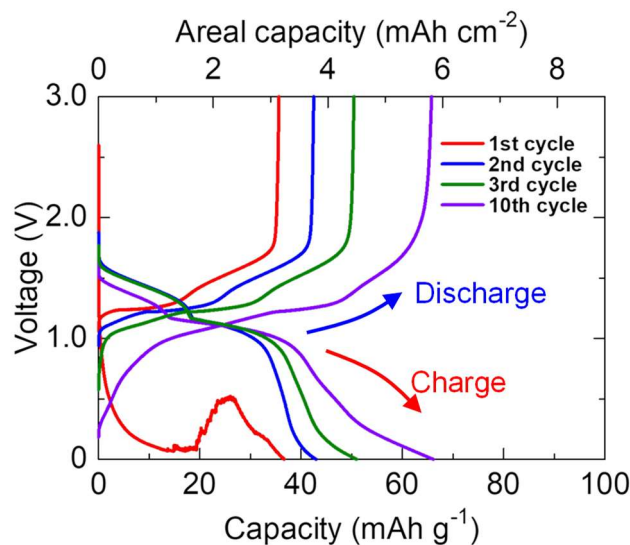


図 3.10 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の 0.019 C (0.53 mA cm^{-2}) の充放電カーブ

容量が小さい理由を検討するために、より低レートでの充放電試験を行った。図 3.11(a), (b)にはそれぞれ 0.17 mA cm^{-2} 及び 0.06 mA cm^{-2} での充放電カーブ、図 3.11(c)には放電容量と電流密度の相関を示す。 0.17 mA cm^{-2} 及び 0.06 mA cm^{-2} での充放電試験において、容量は約 80 mAh g^{-1} まで増大したものの、粉体の容量 225 mAh g^{-1} と比較すると依然低かった。また、 0.17 mA cm^{-2} 及び 0.06 mA cm^{-2} では電流密度が 3 倍ほど異なるが容量の大きな差異は確認されなかった。

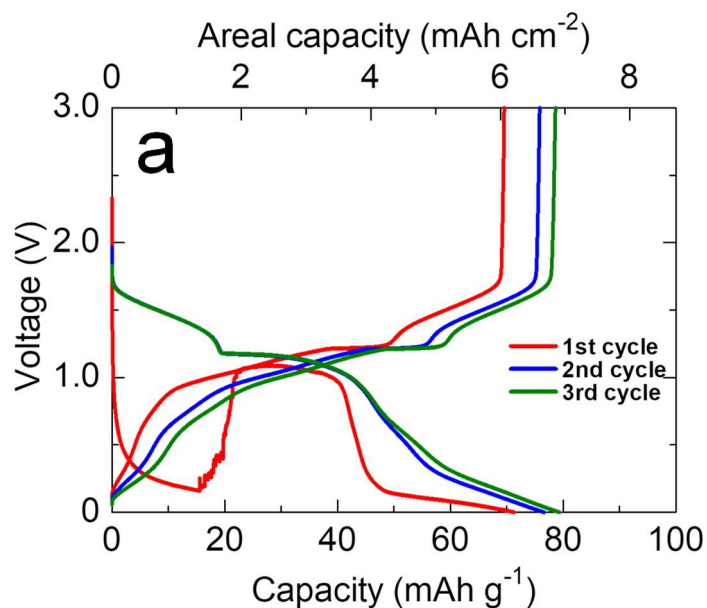


図 3.11 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の(a) 0.17 mA cm^{-2} 、(b) 0.06 mA cm^{-2} の充放電カーブ、
(c)電流密度と容量の相関

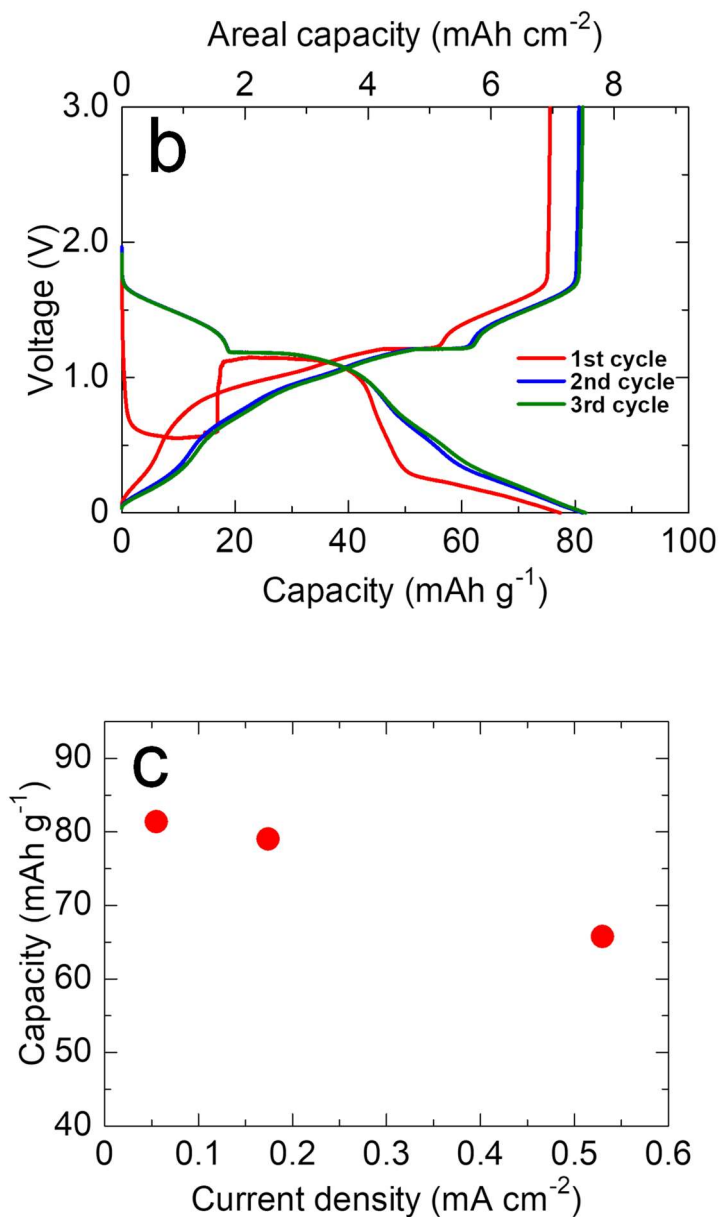


図 3.11 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の(a) 0.17 mA cm^{-2} 、(b) 0.06 mA cm^{-2} の充放電カーブ、
(c)電流密度と容量の相関

これら低レートでの検証を踏まえ、LLTO 焼結体の低容量の要因を以下のよう
に考察した。図 3.12 には高密度焼結厚膜電極及び従来型の複合電極の概略図
を示す。高密度焼結厚膜電極と異なり、従来型の電極はカーボン材料が含まれ
ている。カーボン材料は $1.5 \text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$ 以下の電位で容量を示すことが報告さ
れている[12]。そのため、過去の LLTO 粉体電極では、総容量に LLTO そのも
のの容量に加え、カーボン材料(論文中ではケッチェンブラック)の容量を含ん

でいる可能性がある。一方、本章の検討では LLTO の容量のみを示したと考える。従って、過去の複合電極の報告と比べて、容量が小さい要因としては、粉末の電極と高密度焼結厚膜電極の構造の差によるものと考えられ、高密度焼結厚膜電極のほうが LLTO の材料本来の特性を正確に評価できていると考えられる。

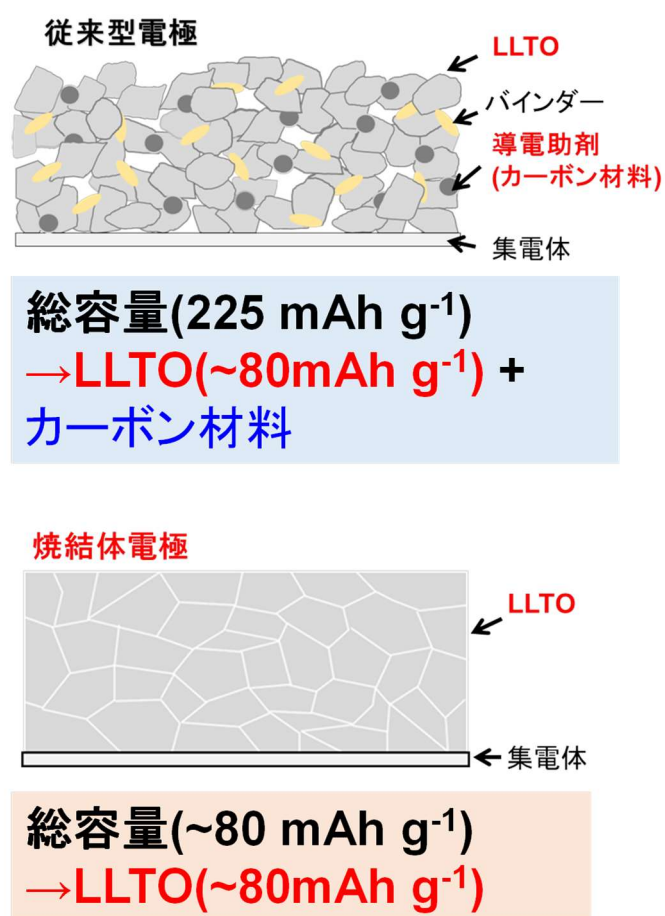


図 3.12 従来型電極及び高密度焼結厚膜電極の概略図

さらに、1 サイクル目の低電位動作の検討のために、LLTO 焼結体を使用したハーフセルに対し短時間目標電圧まで初期に定電流充電を行い、目標電圧到達後に定電圧充電を行う定電流定電圧充電(CCCV 充電)を行い、視覚的な LLTO 焼結体の変化を観察した。図 3.13(a-c)には充電開始前 LLTO 及び 0.03 mAh g^{-1} 、 5 mAh g^{-1} 目標電圧 1.2V で CCCV 充電を行った LLTO の画像を示す。充電開始前の LLTO 焼結体は薄い黄色をしている。しかし、 5 mAh g^{-1} 充電した LLTO 焼結体は黒色に変化していた。これは Li 挿入に伴う Ti^{4+} の還元に起因すると考えられ、電子伝導率は $1.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ まで増大した。一方 0.03 mAh g^{-1} 充電した LLTO 焼結体は外側のみ黒色に変色した。この結果から、LLTO の充電反応は LLTO 焼結体の外周部分から開始していることを明らかとした。

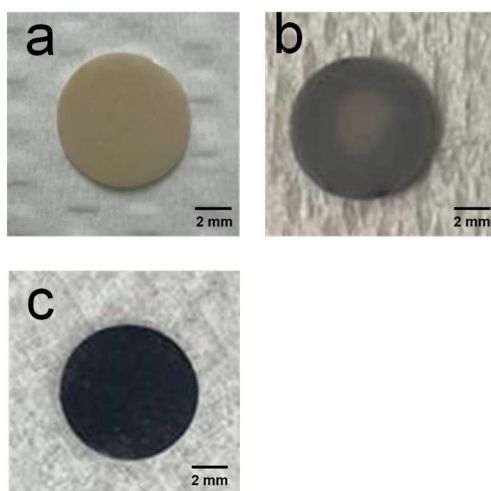


図 3.13(a)充電開始前、(b) 0.03 mAh g^{-1} 、(c) 5 mAh g^{-1} 1.2 V で CCCV 充電した LLTO の画像

図 3.13 の結果から、反応が LLTO 焼結体の直径方向に進行している可能性を示した、そこで、直径の異なる LLTO 焼結体の充放電特性の検討を行い、LLTO 焼結体の直径方向の反応の進行を検討した。図 3.14 に直径 7.78 mm 及び直径 5.37 mm の LLTO 焼結体の充放電カーブの比較を示す。直径が異なる 2 つの LLTO 焼結体の両方に、充電初期の低電位動作を確認した。また、容量はいずれの焼結体においても 70 mAh g^{-1} 以下であり、充放電開始直後の低電位及び容量は焼結体の直径の大小に依存しないことを明らかにした。

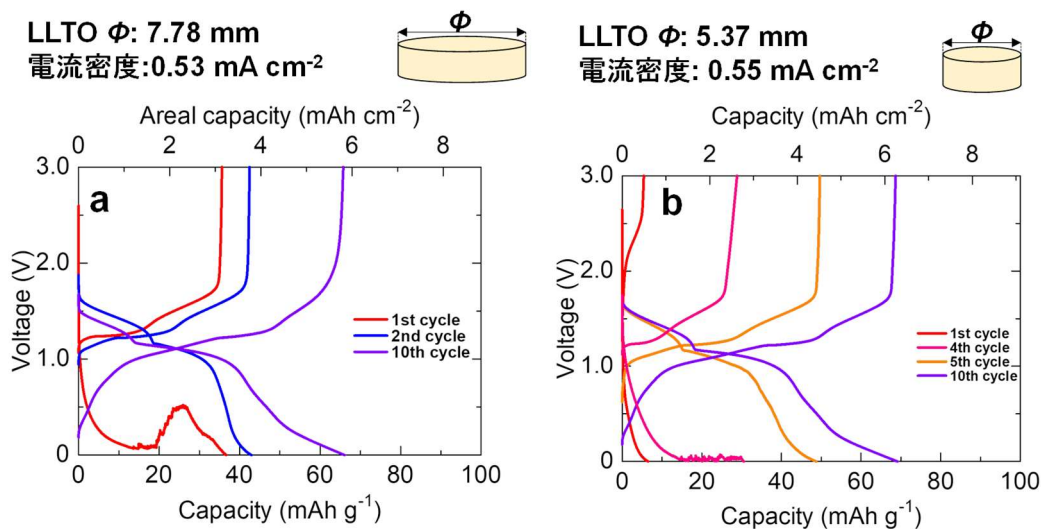
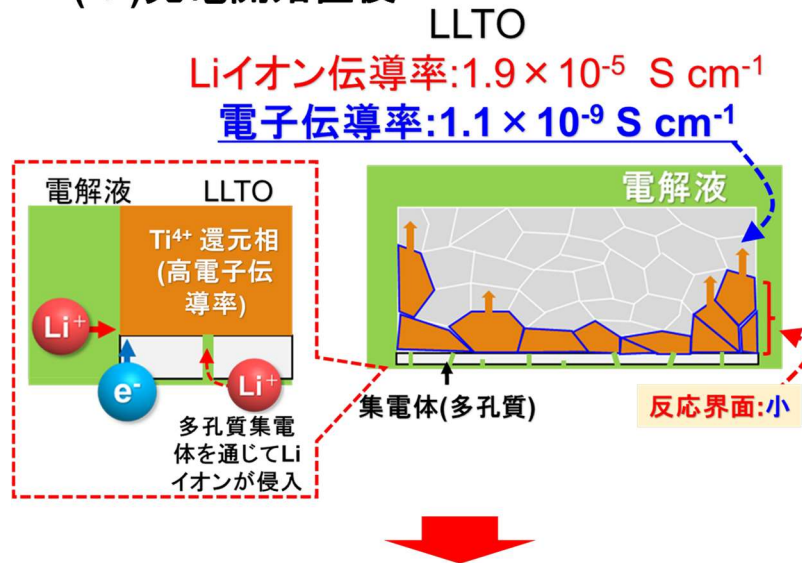


図 3.14 直径(a) 7.78 mm(b) 5.37 mm の $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の充放電カーブの比較

図 3.13 及び図 3.14 の結果を受け、LLTO 焼結体の充電開始直後のメカニズムを以下のように考察した。図 3.15 には充電開始直後の LLTO 焼結体の概略図を示す。充電開始時、図 3.8(b)に示したように LLTO 焼結体の電子伝導率は Li イオン伝導率と比較し、4 桁ほど小さい。そのため、充電開始時に充放電反応は焼結体外周及び多孔質であると考えられる Pt 集電体中の電子を伝導可能な集電体と LLTO、有機電解液の三相界面から開始され、 Ti^{4+} が Li^+ 挿入により還元された Ti 還元相が形成される。そのため図 3.13(b)のような視覚的な変化が発生したと考える。その際、反応界面は三相界面付近に限定され、反応界面の面積は非常に小さくなる。そのため、過電圧が高くなり、1 サイクル目の充電時の低い作動電位につながったと考えられる。そして、図 3.14 の直径の異なる焼結体の充放電結果を考慮すると、Ti 還元相は集電体に沿って拡大し、直径方向ではなく、厚み方向に拡大したと考える。そして、Ti 還元相の拡大に伴い反応界面の面積は増大し、過電圧は徐々に低下したと考える。

このように LLTO 焼結体の充電初期の低作動電圧は、LLTO の低電子伝導率に由来していることを明らかとし、LLTO 焼結体の電子伝導率制御が電極特性改善に寄与することを示した。

(i) 充電開始直後



(ii)



図 3. 15 充電開始直後の LLTO の概略図

3.3.4 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極水素還元を検討

3.3.3 で低電子伝導率が LLTO 焼結体初期の低作動電位に寄与することを明らかにした。この結果を踏まえ、電子伝導率制御のために水素還元中での熱処理を検討した。図 3.16 に水素還元前後の LLTO 焼結体の比較画像を示す。800°C3%H₂/Ar 雰囲気中で水素還元を行った LLTO 焼結体は図 3.13 (c) の 5 mAh g⁻¹ 充電後 LLTO と同様に黒色に変化した。これは充電後 LLTO と同様に Ti⁴⁺ の還元起因していると考えられ水素還元により Ti⁴⁺ が還元されたことが明らかとなった。また、図 3.16 に水素還元前後の電子伝導率の比較を示す。水素還元前と比較し、電子伝導率が $1.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ まで増大した。

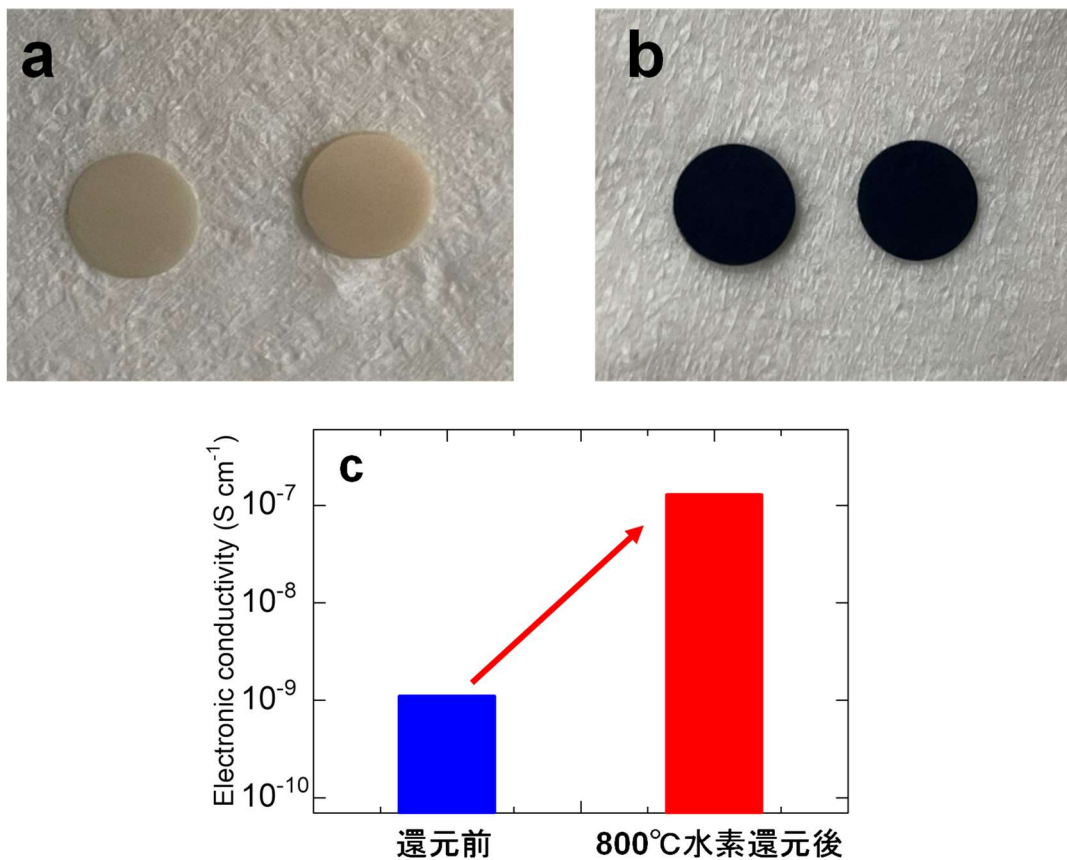


図 3.16 (a)水素還元前、(b)水素還元後 LLTO の画像、(c)水素還元前後の LLTO 焼結体の電子伝導率の比較

また、図 3.17 に水素還元を行っていない $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 及び水素還元後の $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の 1 サイクル目の充電カーブの比較を示す。水素還元を行っていない $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (図中青線)と比較すると、水素還元後の $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (図中赤線)では作動電位が 0.5 V 付近まで増大していた。これは、水素還元処理による電子伝導増大によって充電開始直後の反応界面が増大し過電圧増加が低減されたためであると考ええる。この結果により、電子伝導率が $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 以下と小さい $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の電子伝導率制御は重要な設計指針の一つであることを明らかとした。

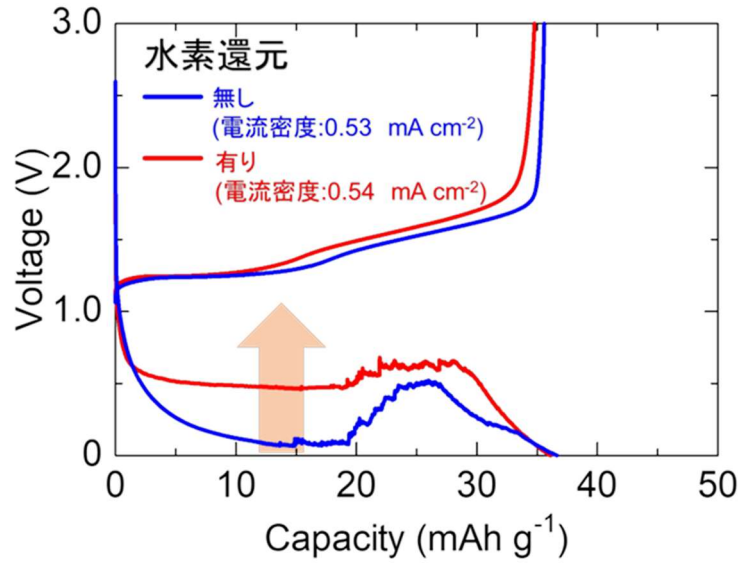


図 3.17 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 及び水素還元後 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の 1 サイクル目の充放電カーブの比較

3.3.5 Mn 置換が $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 焼結体の結晶構造・微細構造評価に及ぼす影響

3.3.3 及び 3.3.4 により LLTO 高密度焼結厚膜電極の設計に置いて電子伝導率制御が重要な因子であることを示した。そこで、電子伝導率制御法として、過去に報告されている[13]LLTO の B サイト(Ti)への Mn 置換を検討した。図 3.18 には Mn 置換 LLTO の XRD パターンを示す。 $x = 0.05$ 以上の組成では二次相として $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ を確認した。また $x = 0.1$ では LLTO は斜方晶(空間群: $Pmmm$)のほう

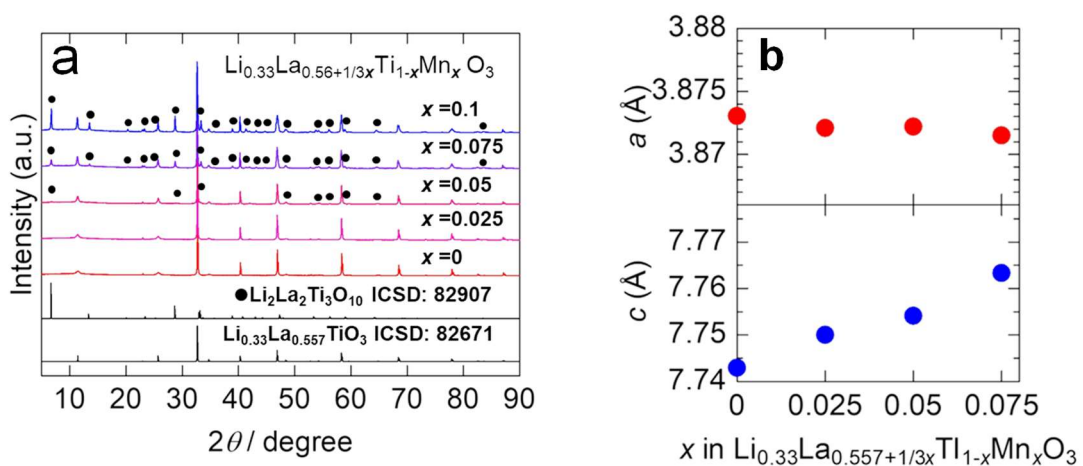


図 3.18 (a)Mn 置換 LLTO の XRD パターン、(b)Mn 置換量と格子定数の相関

が正方晶より R_{wp} 値が低く(正方晶: 11.49%, 斜方晶:10.64%)、良いフィッティング結果が得られた。斜方晶への構造変化は Li の減少によることが報告されており[14]、Li/La の低い $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の生成により、LLTO 中の Li が減少したことに起因すると考えられる。

また、図 3.18(b)には格子定数と Mn 置換量の相関を示す。Mn 置換量が増大するにつれ、 a 軸の収縮 c 軸の増大が確認された。これは 6 配位の Ti^{4+} に置換された Mn^{3+} のヤーンテラー効果に由来すると考えられ、Mn が Ti に置換された可能性がある。

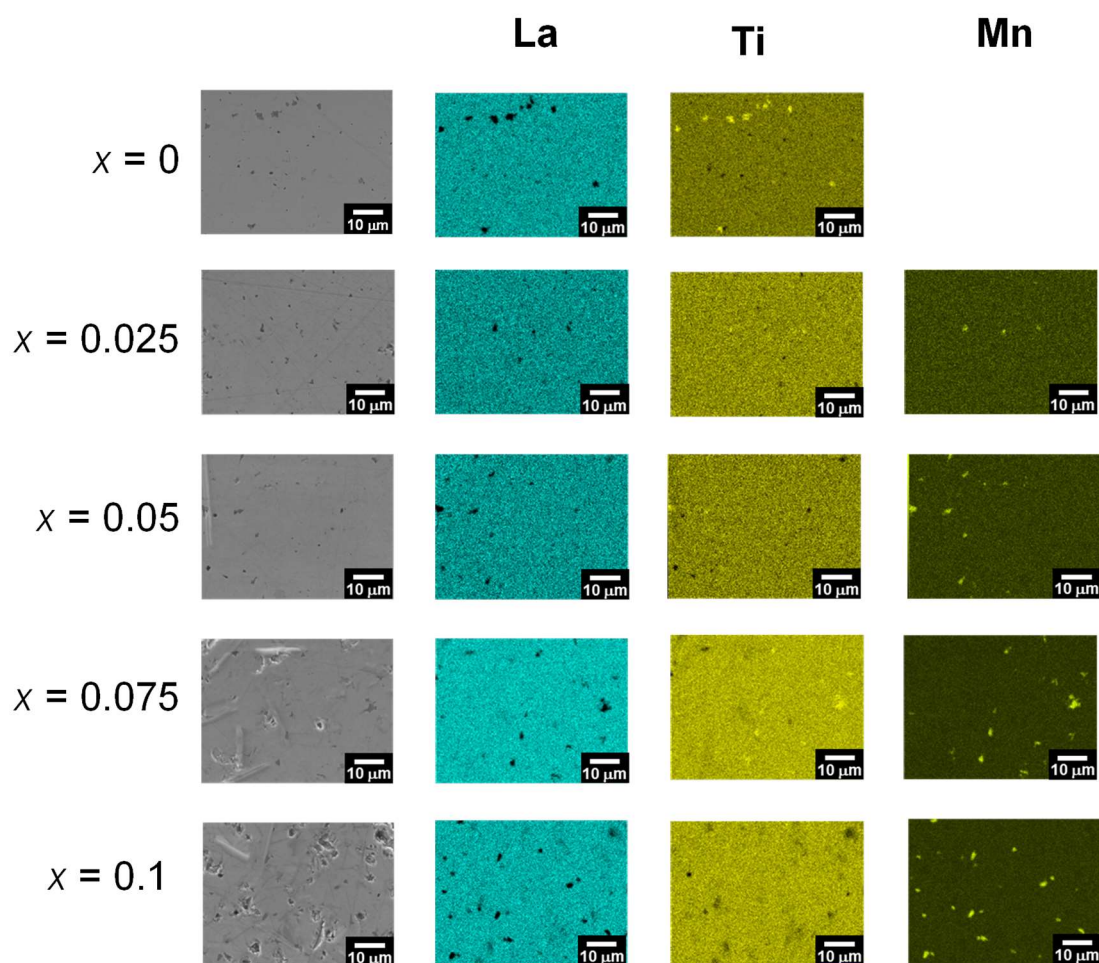


図 3.19 Mn 置換 LLTO の SEM EDS 像

また、図 3.19 には Mn 置換 LLTO の SEM EDS マッピングを示す。 $x = 0.075$, 0.1 の SEM 像から空孔の増加が確認された。Mn 置換 LLTO の各組成において Mn の凝集が確認され、添加した Mn のすべてが Ti サイトに置換されていなかった。

表 3.3 には $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 及び $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の Li/La 比及び $(\text{Li}+\text{La})/\text{Ti}$ 比を示

す。Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ と比較し Li₂La₂Ti₃O₁₀ は Li/La 比及び(Li+La)/Ti 比が高い。この比較を考慮すると、Mn 置換 LLTO(Li_{0.33}La_{0.557+1/3x}Ti_{1-x}Mn_xO₃)の二次相として Li₂La₂Ti₃O₁₀ が発生したのは電荷補償のために添加した La 及び析出した Ti・Mn により Li/La 比及び(Li+La)/Ti 比が増大したことが要因であると考えられる。

表 3.3 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ と Li₂La₂Ti₃O₁₀ の比較

Molar ratio	Li/La	(Li+La)/Ti
Li _{0.33} La _{0.557} TiO ₃	0.59	0.89
Li ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	1	1.33

3.3.6 Mn 置換が Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ 焼結体の電子・Li イオン混合伝導性に及ぼす影響

続いて Mn 置換が LLTO 焼結体の電子・Li イオン伝導率に与える影響を検討した。図 3.20 には Mn 置換 LLTO のナイキストプロット及び、Mn 置換量と電子・Li イオン伝導率の相関を示す。Li イオン伝導率は図 3.20 内の等価回路を使用してフィッティングにより算出した。Mn 置換量の増大に伴い、Li イオン伝導率は低下する傾向にあったが、電子伝導率は増大する傾向を確認し、最大で $1.4 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ の電子伝導率を確認した。

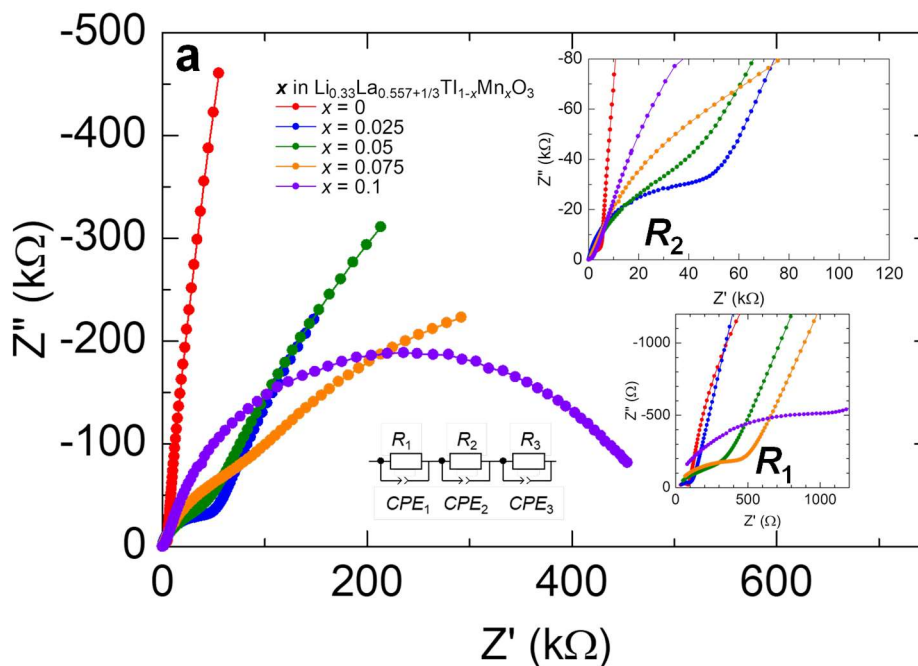


図 3.20(a)Mn 置換 LLTO のナイキストプロット、(b)Mn 置換量と電子・Li イオン伝導率の相関

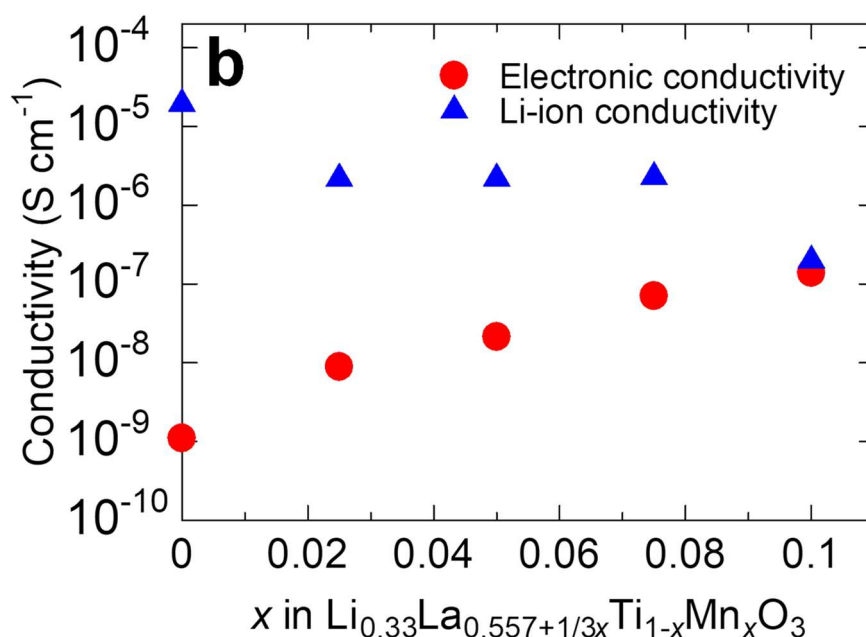


図 3.20(a)Mn 置換 LLTO のナイキストプロット、(b)Mn 置換量と電子・Li イオン伝導率の相関

3.3.7 Mn 置換 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極の電極特性評価

電子・Li イオン伝導率評価の結果を踏まえ、Mn 置換 LLTO の電極特性を検討した。図 3.21(a-d)には各組成の LLTO を使用した、0.019 C(54 時間充放電)の充放電カーブを示す。 $x=0.025$ 、 0.05 の組成では初期の低容量が 10 mAh g^{-1} 以下と低い。これは Mn 置換による Li イオン伝導率低下が寄与したと考える。一方、 $x=0.075$ 、 0.1 の組成では、1 サイクル目の作動電位増大及び 1 サイクル目から 60 mAh g^{-1} を超える容量を確認した。これは、Mn 置換による電子伝導率増大に寄与したと考えられる。また、図 3.20(e)には Mn 置換量と放電容量の相関を示す。Mn 置換量の増大に伴い容量が増大する傾向が見られたが、最大でも 75 mAh g^{-1} 程であり、Mn 置換量増大に伴う容量増大効果は小さいことが明らかになった。

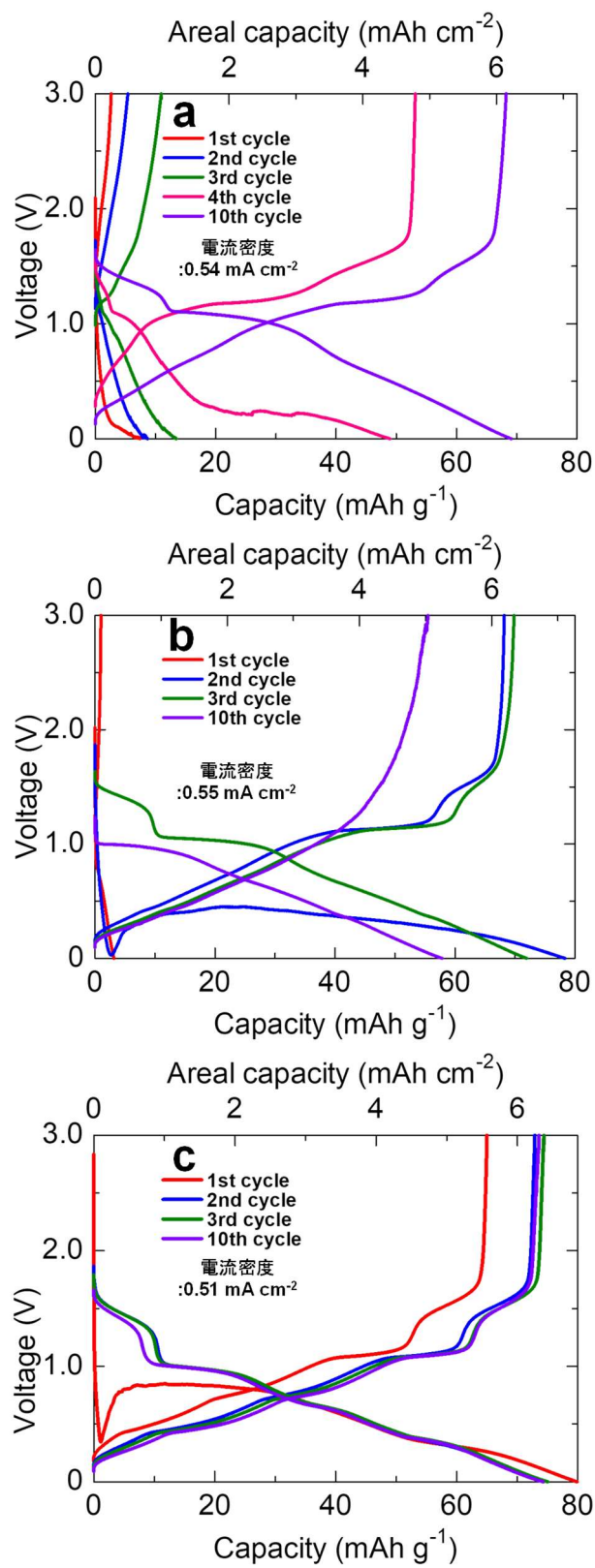


図 3.21 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557+1/3x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の充放電カーブ (a) $x = 0.025$ 、(b) 0.05 、(c) 0.075 、(d) 0.1 、(e) Mn 置換量と放電容量の相関

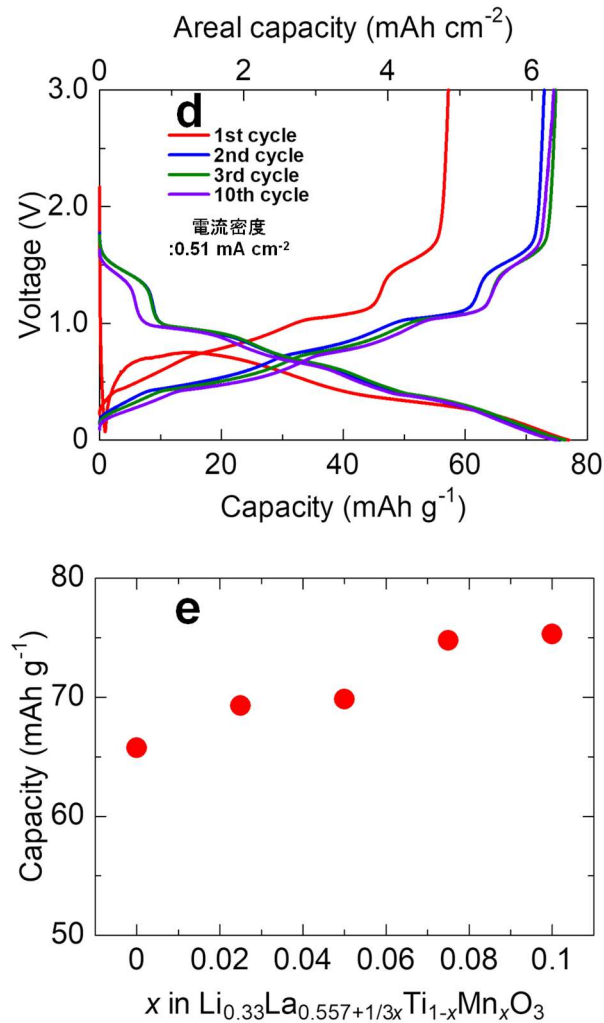


図 3.21 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557+1/3x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の充放電カーブ (a) $x = 0.025$ 、(b) 0.05 、(c) 0.075 、(d) 0.1 、(e) Mn 置換量と放電容量の相関

これらの充放電試験結果を受け、本章で検討した LLTO・Mn 置換 LLTO を使用した全固体電池を仮定し、その体積エネルギー密度を算出した。図 3.22 には全固体電池の概略図を示す。正極は LiCoO_2 とし、固体電解質に $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を使用している。また、表 3.4 に図 3.22 で仮定した全固体電池から得られる容量を示す。得られた体積エネルギー密度最大で 693 Wh L^{-1} であった。これは液系リチウムイオン電池の理論的な数値と同程度であり[15]、更なる高エネルギー密度化・高容量化に向け LLTO の容量増大や膜厚増大のような取り組みが必要であることを明らかにした。

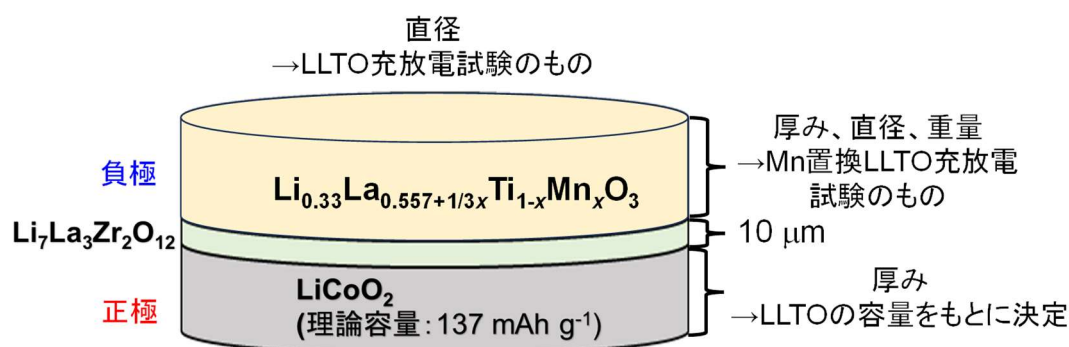


図 3.22 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557+1/3x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ を使用した全固体電池の概略図

表 3.4 全固体電池の体積エネルギー密度

x in $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557-1/3x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	0	0.025	0.05	0.075	0.1
Working potential (V)	1.20	1.06	0.91	0.85	0.82
Capacity (mAh g^{-1})	65.7	69.3	69.8	74.8	75.3
Energy density (Wh L^{-1})	571	623	664	693	691

3.3.8 Mn 置換 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 高密度焼結厚膜電極の反応メカニズムの検討

Mn 置換 LLTO の充放電特性の更なる検討を行うために充放電試験結果の dQ/dV 曲線を検討した。図 3.23 には Mn 置換 LLTO の dQ/dV 曲線を示す。無置換 LLTO では 1.2 V 付近でのピークのみを確認した。しかし、1 V 以下の電位では Mn 置換量の増大に伴い、2 つの新たなピークが確認された。これは Mn 置換により無置換 LLTO 焼結体では生じなかった反応が発生していることを示唆しており、LLTO 高密度焼結厚膜電極の反応メカニズムが変化していることを明らかにした。

更なる検討を行うために $x = 0.1$ の組成の試料を 0.1 V まで CCCV 充電し、XRD による結晶構造変化を評価した。図 3.24 には CCCV 後の XRD パターンを示す。XRD パターンの(002)面(004)面は充電により高角側にシフトしている一方、(105)面は低角側にシフトしており、異方的な格子定数の変化が発生している可能性がある。この結果から dQ/dV により $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は充電時に 1 V(Li^+/Li)で Li をインサレーションしている可能性を明らかにした。

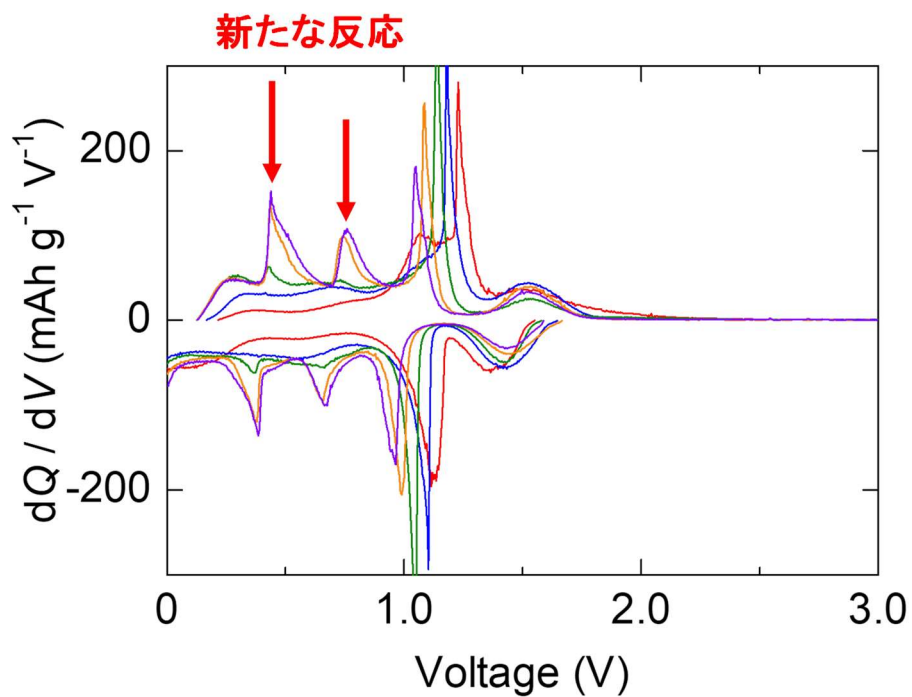


図 3.23 Mn 置換 LLTO の dQ/dV カーブ

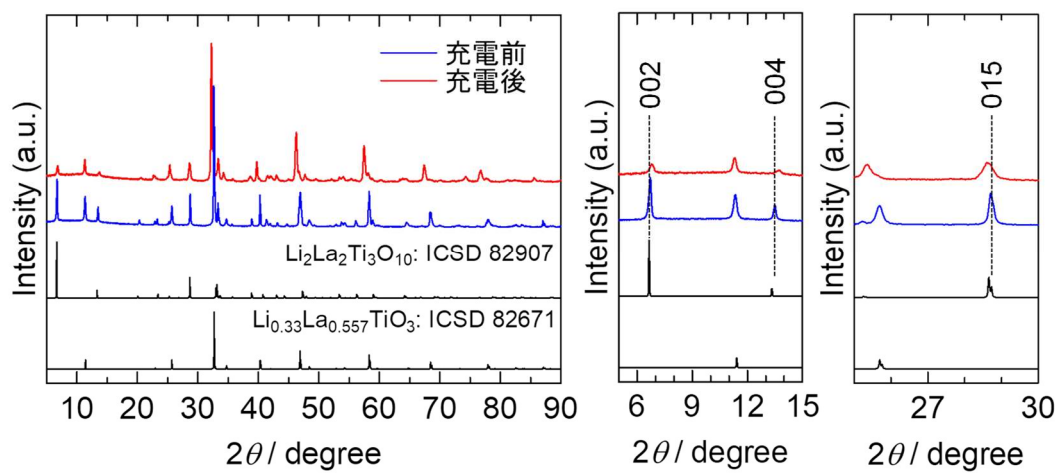


図 3.24 0.1 V CCCV 充電前後の Mn 置換 LLTO($x = 0.1$)の XRD パターン

3.4 総括

本章では高 Li イオン伝導体である LLTO の電極特性、電子伝導率制御のための Mn 置換を検討した。

LLTO は $2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の Li イオン伝導率を有するが、電子伝導率は $1.1 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ と低いことが明らかとなり、この低電子伝導率に由来する 1 サイクル目充電時の低電位・低容量を明らかにした。

また、LLTO の Ti の一部を Mn で置換すると電子伝導率が 2 桁増大し、1 サイクル目の低電位、低容量が改善された。また、Mn 置換により LLTO 高密度焼結厚膜電極の反応機構が変化し、反応機構の変化が Mn 置換による二次相として発生した $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ に起因する可能性を示した。

3 章参考文献

1. Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Commun.*, **86**, 689–693 (1993).
2. R. Li, K. Liao, W. Zhou, X. Li, D. Meng, R. Cai, Z. Shao, *J. Membr. Sci.*, **582**, 194–202 (2019).
3. A. Morata–Orrantia, S. García–Martín, M. Á. Alario–Franco, *Chem. Mater.*, **15**, 3991–3995 (2003).
4. Z. Hu, J. Sheng, J. Chen, G. Sheng, Y. Li, X. Z. Fu, L. Wang, R. Sun, C. P. Wong, *New J. Chem.*, **42**, 9074–9079 (2018).
5. S. Zhang, H. Zhao, J. Guo, Z. Du, J. Wang, K. Świerczek, *Solid State Ion.*, **336**, 39–46 (2019).
6. L. Zhu, P. Zhu, Q. Fang, M. Jing, X. Shen, L. Yang, *Electrochim. Acta*, **292**, 718–726 (2018).
7. L. D. Trong, T. T. Thao, N. N. Dinh, *Solid State Ion.*, **278**, 228–232 (2015).
8. C. Hua, X. Fang, Z. Wang, L. Chen, *Electrochem commun.*, **32**, 5–8 (2013).
9. L. Zhang, X. Zhang, G. Tian, Q. Zhang, M. Knapp, H. Ehrenberg, G. Chen, Z. Shen, G. Yang, L. Gu, F. Du, *Nat. Commun.*, **11**, 1–8 (2020).
10. T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431–1435 (1995).
11. H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh, R. Eslami–Farsani, *Ceram. Int.*, **47**, 26598–26619 (2021).
12. K. H. Nam, K. Hwa Chae, J. H. Choi, K. J. Jeon, C. M. Park, *Chem. Eng. J.*, **417**, 129242 (2021).
13. Moreno, M. Morales, M. L. Marínez Sarrión, *J Solid State Chem.*, **140**, 377–386 (1998).
14. J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L. M. Torres–Martínez, J. Sanz, *Solid*

State Ion., **134**, 219–228 (2000).

15. 金村 聖志. 「リチウムイオン電池の開発」. 日本エネルギー学会機関誌 え
ねるみくす, **97**, 335–343 (2018).

第 4 章

新規負極活物質： $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の Li 脱挿入挙動

4.1 緒言

3 章の LLTO への Mn 置換の検討において、Mn 置換により LLTO 焼結体の反応機構が変化しており、反応機構変化に $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が寄与した可能性を示した。この結果を踏まえ、本章では $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ に着目した。図 4.1. に $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造を示す。 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ はペロブスカイト関連構造であるルドルスデン-ポッパー型ペロブスカイト構造(一般式: $\text{A}_n\text{A}'_2\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ 、 A, A' :アルカリ金属、アルカリ土類または希土類元素 B :遷移金属 X :アニオン)に類似した構造を有しており、 $[\text{Li}]$ イオン伝導体としての研究が過去に報告されている[2]。

本章では、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体を作製し、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の負極活物質として Li 脱挿入挙動を検討した。

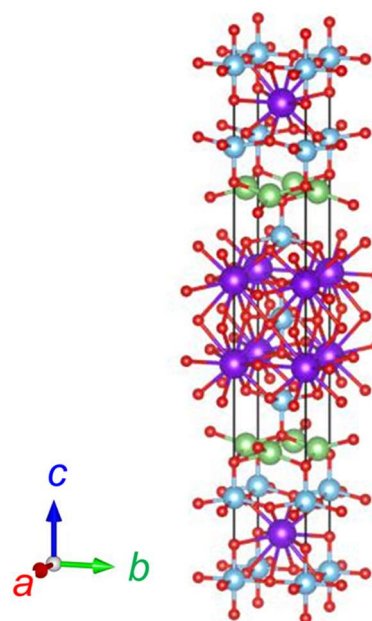


図 4.1 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造

4.2 実験

4.2.1 材料合成

本章で使用した試薬を表 4.1 に示す。

表 4.1 試薬一覧

試薬名	化学式	純度 (%)	製造企業
炭酸リチウム	Li_2CO_3	99.99	レアメタリック(株)
酸化チタン	TiO_2	99.8	Sigma-Aldrich Co.
水酸化ランタン	$\text{La}(\text{OH})_3$	99.9	Sigma-Aldrich Co.

本章では $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体を固相反応により合成した。合成フローチャートを図 4.2 に示す。原料を 2 mmφ のジルコニアボール及び溶媒としてのイソプロパノールとともにジルコニア容器に加え、450 rpm、15 時間遊星ボールミルにより粉砕した。ボールミル後、蒸発乾固し乳鉢を使用して粉砕し、卓上小型電気炉(NHK-170、日陶科学(株)製)を使用し大気中 800°C4 時間仮焼成を行った。仮焼成粉を一軸加圧成形により直径 10 mm のディスクに成形した。成形後冷間当方加圧(CIP)により、337MPa の圧力で等方的に加圧した。その後、成形体を大気中で 1100°C15 時間卓上小型電気炉(NHK-170、日陶科学(株)製)を使用し焼結した。焼結時には焼結体からの Li の揮発を防止するために成形体と同組成の仮焼成粉末

で成形体を覆いパウダーベッドとした。

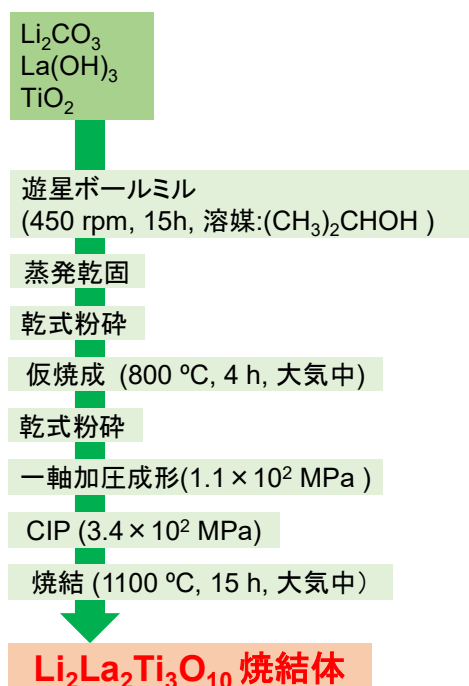


図 4.2 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体の合成フローチャート

4.2.2 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体の嵩密度測定

得られた焼結体の直径をノギス、厚みをマイクロメーターにより測定し焼結体の体積を算出し、質量を電子天秤で計測することにより焼結体の嵩密度を測定した。

4.2.3 X 線回折法による結晶構造解析

結晶構造観察は X 線回折装置(MiniFlex600、リガク(株)製)を使用して測定した。光源は $\text{Cu } K\alpha$ 線(波長 1.540557 Å)を使用し、スキャンスピード 4.0° min⁻¹、スキャンステップ 0.02°の条件で測定を行った。得られた結果は解析ソフト(PDXL2、リガク(株)製)を使用して Rietveld 解析を行い、結晶構造パラメーターの決定及び不純物の有無を調査した。

4.2.4 微細構造観察

焼結体の微細構造観察は SEMEDS により行った。観察には(JCM-7000,日本電子(株)製)を使用した。

4.2.5 充放電特性評価

$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 高密度焼結厚膜電極の充放電特性を測定するため使用する焼結体を約 $350\text{ }\mu\text{m}$ まで研磨し、スパッタリング法(JFE-1100E, 日本電子(株)製)により片面に Pt 電極を形成した。そして図 4.3 に示すハーフセルを Ar が充填されたグローブボックス内で組み立てた。組み立てたセルを用いて充放電試験装置

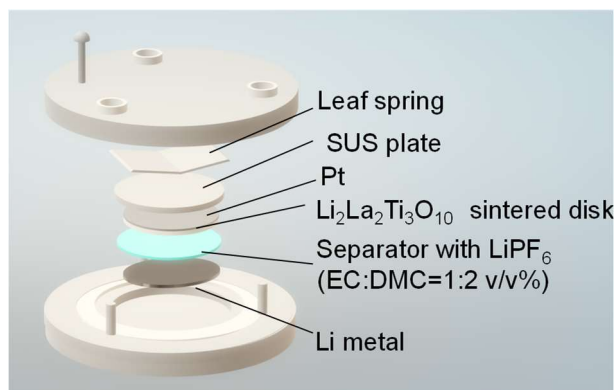


図 4.3 充放電試験用セルの概略図

(HJ1003SD8, 北斗 電工(株)製)により 25°C で充放電試験を行った。カットオフ電圧は $3.0\text{--}0\text{ V}$ とし電流密度は $0.53\text{--}8.5\text{ mA cm}^{-2}$ とした。

4.2.6 In-situ XRD を使用した充放電時の結晶構造解析

Mo $K\alpha$ 線源と収束ビーム用楕円の多層膜ミラーを使用した測定装置 (SmartLab、リガク(株)製)を用い、In-situ XRD 測定により充放電中の $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造の変化を評価した。測定用のパウチセルは、露点 -50°C 以下の乾燥した室内で組み立てた。 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ パウチセルは、厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を集電体として接着したリチウム金属箔($20\times 26\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}$)、焼結体を粉砕して得た $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ を使用した電極($5\text{ mm}\times 20\text{ mm}$)、セパレータ($34\text{ mm}\times 30\text{ mm}$)で構成されている。銅箔からの X 線回折を防ぐため、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 電極に面する銅箔の部分をくり抜き、リチウム金属のみが露出するようにした。電解液は 2 M LiPF_6 (EC/DMC=3/7 vol/vol)を使用した。組み立てたセルを 1 mm 厚のポリスチレンシートで挟み、リガクのパウチセルホルダーで固定してセルに圧力を加えた。定電流での充放電は、ポテンショスタット/ガルバノスタット(SP-50、Biologic 製)と回折計を組み合わせ、室温で 0.07 mA cm^{-2} の電流密度で行った。

4.3 結果

4.3.1 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造・微細構造評価

図 4.4(a)には $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体を粉砕して得られた粉体の XRD パターンを示す。 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (空間群: $I4/mmm$)の他に不純物と考えられるピークを確認した。また、図 4.4(b)研磨後の焼結体の SEM-EDS マッピングを示す。針状の La の凝集を確認した。このように生じた不純物は焼成・焼結時の Li の揮発に起因し発

生したと考え、質量保存の法則を考慮すると不純物は La_2TiO_5 や $\text{La}_{1.33}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ であると考えられる。

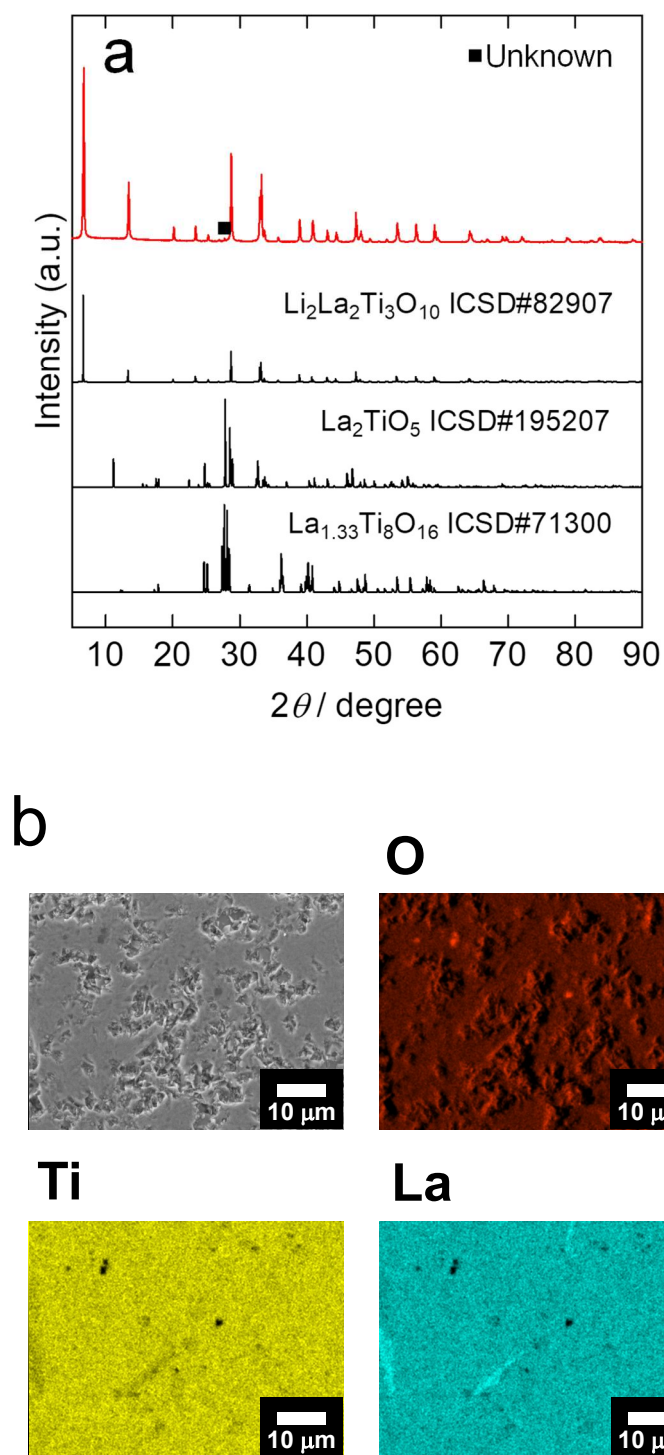


図 4.4 (a) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の XRD パターン、(b)SEM EDS マップ

また、図 4.5 には $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 最表面の SEM 像を示す。長辺が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平板上の粒子を確認した。過去には Borštnar らにより、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 結晶の異方的な粒成長が示唆されている。[3]このことを考慮するとこの平板状粒子は $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ であると考ええる。また、SEM 像より隙間が多数観察された。この結果から、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体の低い相対密度(57%)はこの隙間に起因しており、非常に多孔質であることを明らかとした。

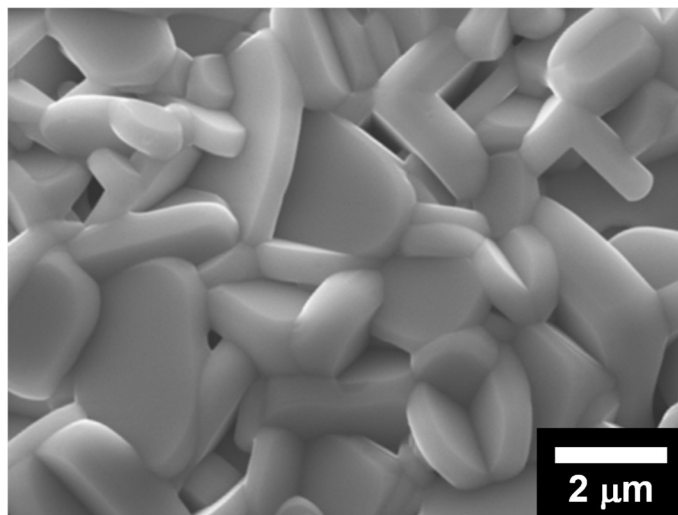


図 4.5 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体の最表面の SEM 像

4.3.2 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 高密度焼結厚膜電極の充放電特性評価

続いて充放電測定を行った。図 4.6(a)には $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の 0.53 mA cm^{-2} での充放電カーブを示す。1 サイクル目に 6 mAh g^{-1} 程の不可逆容量が確認されたものの、 90 mAh g^{-1} 程の放電容量が確認され、LLTO のような 1 サイクル目の低電位での動作は確認されなかった。また図 4.6(b)にはレート試験結果を示す。 2.1 mA cm^{-2} もの電流密度においても 80 mAh g^{-1} 近い容量を示した。これらは $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体が多孔質であり、内部に有機電解液がしみ込み、LLTO 焼結体と比較し大きい反応面積、短い電子・Li イオン伝導パスが得られたことに由来すると考えられる。また、 $0.5\text{--}0.7\text{ V}$ の領域において 2 段階のプラトーを確認した。

また、図 4.6(c)には $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ と 3 章で検討した Mn 置換 LLTO ($\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557+1/3x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$; $x = 0.1$) の dQ/dV カーブの比較を示す。 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の 2 つのプラトーに由来する 2 つのピークと Mn 置換 LLTO で新たに生じた 1 V 以下の 2 つのピークは一致していることが確認され、3 章で考察した通り、Mn

置換による LLTO の反応機構の変化は二次相として生じた $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ に起因することを明らかとした。

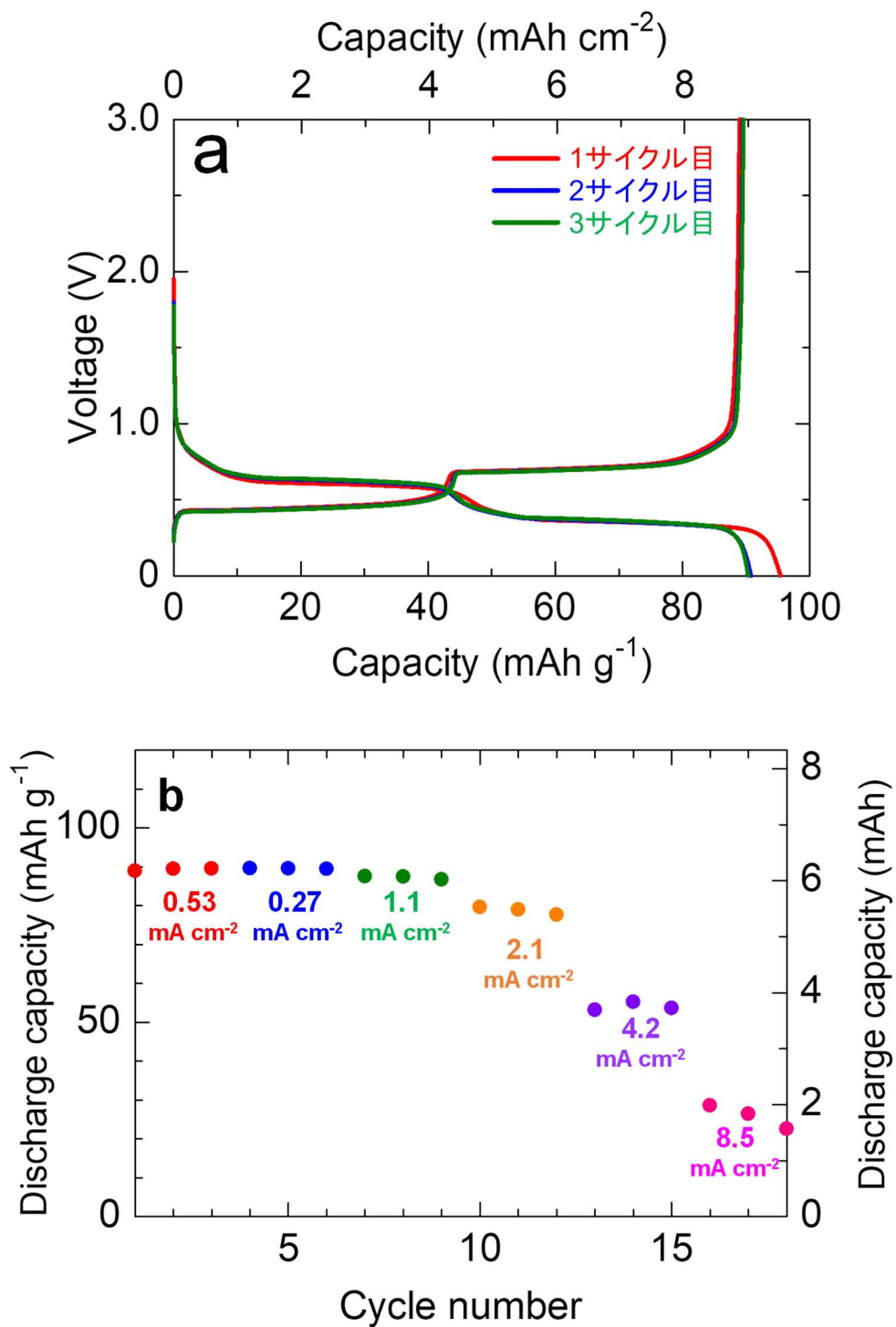


図 4.6 (a) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の充放電カーブ、(b)レート試験結果、(c) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及び $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.59}\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ の dQ/dV 曲線の比較

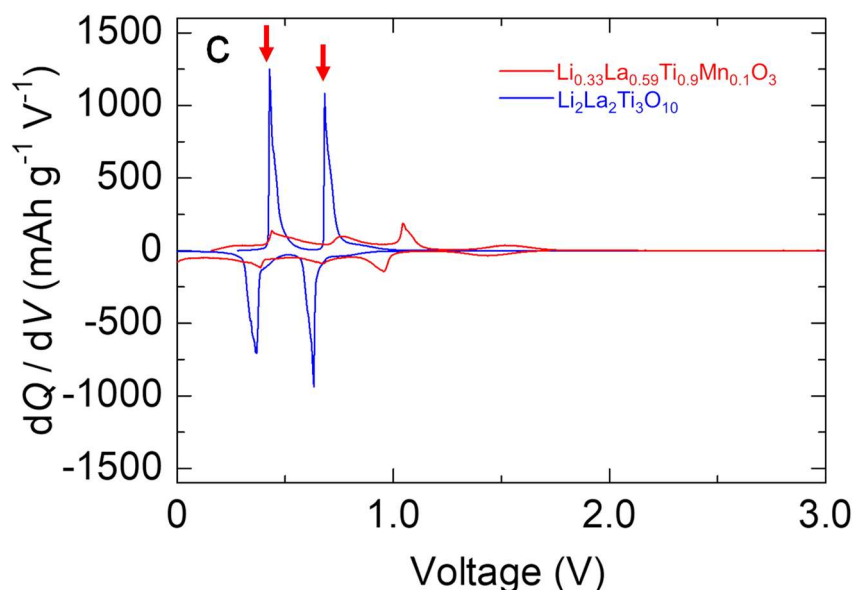


図 4.6 (a) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の充放電カーブ、(b)レート試験結果、(c) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及び $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.59}\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ の dQ/dV 曲線の比較

このように、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は 1 V(vs. Li^+/Li)以下の低電位で作動する新規活物質であることを明らかとし、課題である低密度を改善することにより、優れた焼結体負極の活物質として利用可能であることを明らかとした。そこで、100%の相対密度が実現可能であると、全固体電池の仮定を行い、酸化物の負極活物質として使用されている $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ との比較を行った。図 4.7(a)には比較用の全固体電池の概略図を示す。固体電解質には $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [4]、正極には LiCoO_2 [5]を使用した。図 4.7(b)には $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及び LTO 焼結体厚み及び体積エネルギー密度の相関を示す。 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は LTO と比較し、高いエネルギー密度を得ることが可能であり、 900 Wh L^{-1} もの容量を実現可能であることを示した。この値は液系リチウムイオン電池の理論値($600\text{--}700 \text{ Wh L}^{-1}$)[6]と比較し高い値であり、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ はリチウムイオン電池の高容量化に寄与する優れた材料である可能性を示した。

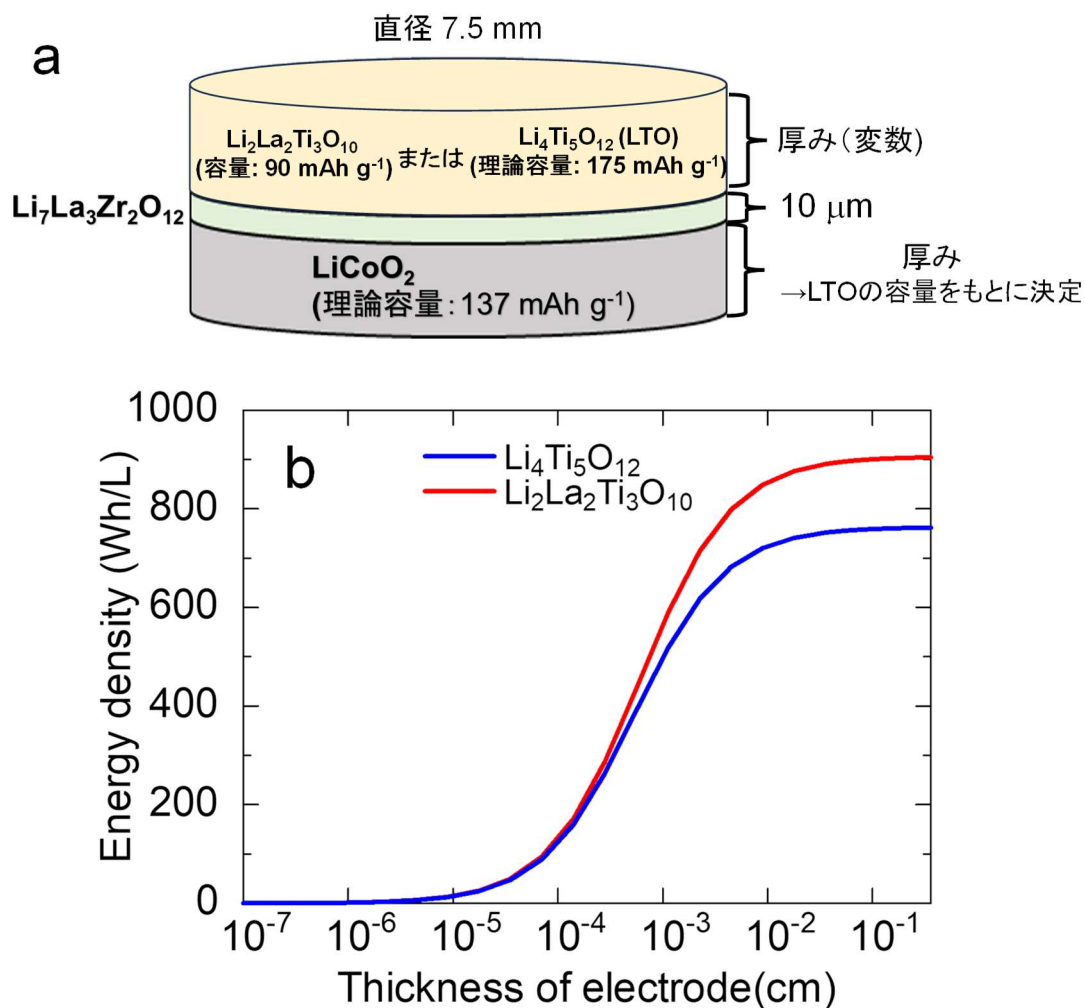


図 4.7 (a) 仮定に使用する全固体電池の概略図、(b) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及び LTO 焼結体厚み及び体積エネルギー密度の相関

4.3.3 In-situ XRD を使用した充放電メカニズムの検討

$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の充放電中の挙動を明らかにするために In-situ XRD による充放電中の結晶構造変化の評価を行った。図 4.8(a)には 3–0.3 V のカットオフ電圧の In-situ XRD パターン、図 4.8(b)には 3–0 V のカットオフ電圧の XRD パターンを示す。0–3 V では焼結体では確認されなかったプラトー iii が確認された。これは集電体の Al と Li の反応[7]が現れたためであると考えられる。充放電に伴い、相 I、相 II、相 III に該当するピークを確認した。相 I、相 II は図 4.8(a)、相 III は 4.8(b)の結果を使用し、Rietveld 解析を行ったところ各相で初期相と同じ $I4/mmm$ の空間群を保持していることを確認した。また、相 III の Rietveld 解析において Li が挿入されるサイトを (0,0,0.3) と仮定すると R_{wp} 値が 2.655% から

2.503%に改善された。このことから Li サイトは(0,0,0.3)(図 4.9)に存在している可能性を明らかにした。

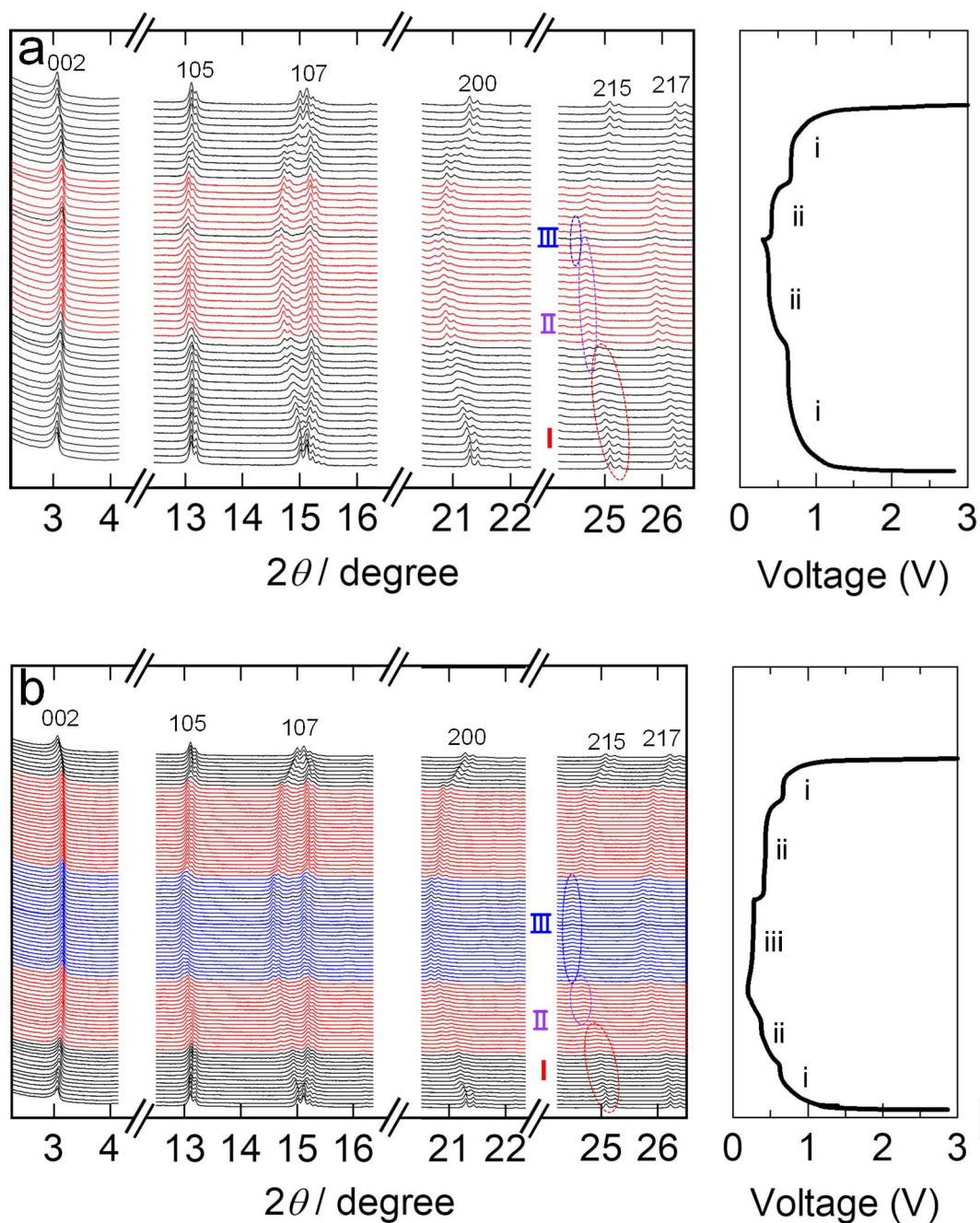


図 4.8 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の In-situ XRD パターン(a) 3–0.3 V、(b) 3–0 V

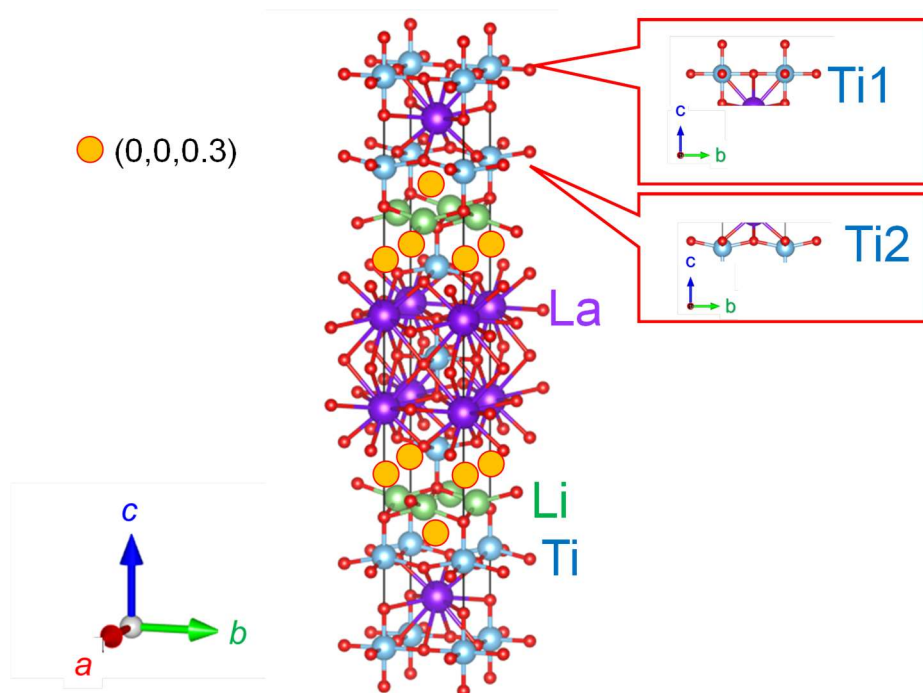


図 4.9 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 中の(0,0,0.3)サイト

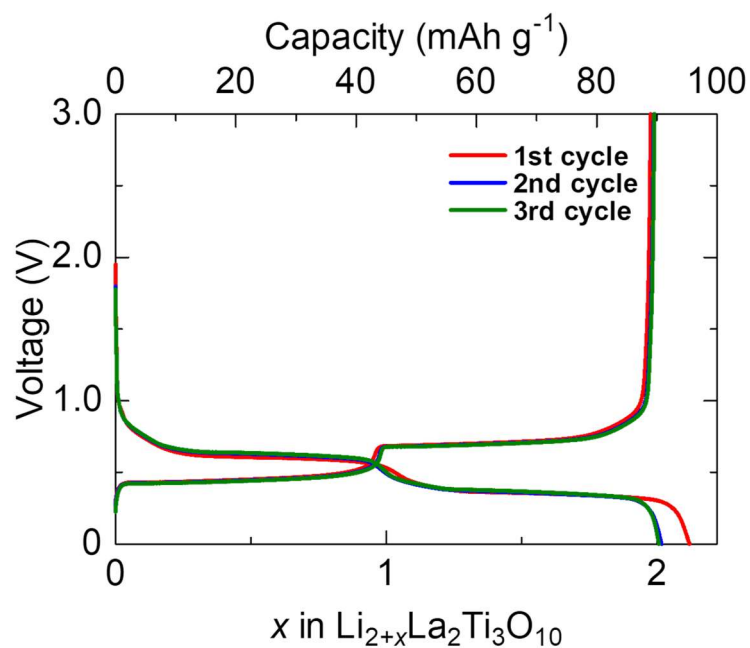


図 4.10 反応 Li 量と充放電容量の比較

また、図 4.10 には反応 Li 量と充放電容量の比較を示す。反応 Li 量 x は 2 ほどであることを確認した。これは(0,0,0.3)の格子内のサイト数と一致しており、Li が(0,0,0.3)に挿入される可能性があるとこの考察と整合性が取れている。また、Li の挿入に際し同量の Ti^{4+} が還元されるため、Ti の 2/3 が還元されると考

える。図 4.9 に示すように $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の結晶には歪の無い Ti-O 八面体中に存在する Ti1 とひずんでいる Ti-O 八面体中に面した Ti2 が 1:2 の比で存在しており、(0,0,0.3)との距離がより近い(図 4.9)。このことを考慮すると Li の挿入時に還元された Ti は Ti2 であると考えられる。

4.3.4 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の低作動電位の考察

4.3.2 で $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は反応電位が 0.6 V(vs. Li^+/Li)と低いことを示した。この反応電位は $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ と同様に $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の酸化還元により充放電反応が進行する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [4]や、3 章で検討した $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)と比較し低い値となっている。この反応電位の差の考察を材料の結晶構造の差異をもとに行った。

Li イオン電池の反応電位は正極材料と負極材料の電子の化学ポテンシャル差に対応する。そのため、負極材料のバンド構造は、充放電に伴う結晶構造の変化の小さい初期の反応電位に影響すると考えられる。特に $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ で酸化還元が発生する材料系では、 Ti^{4+} の還元の際に電子が挿入される d 軌道は活物質のバンド構造中の LUMO (最低空軌道)に対応し、挿入後の電子の化学ポテンシャル、つまり反応電位に大きく影響すると考える。図 4.11(a)には各材料の結晶中の TiO_6 八面体の比較を示す。結晶場理論を考慮すると遷移金属原子を中心とし、各頂点に 1 種のみのアニオンを配置した正八面体の遷移金属の d 軌道は図 4.11(b)のように 2 組に分裂する。そして、中心元素のずれや結合角、結合長の変化が発生するとさらに d 軌道は分裂する。図 4.11(a)の TiO_6 を比較すると、 TiO_2 、 $\text{Li}_2\text{La}_3\text{O}_7$ は TiO_6 八面体の各頂点の各アニオン(O)がそれぞれ別方向にずれている構造をしており、LTO は図中 z 軸方向の中心軸が傾いたような構造をしている。LLTO 及び $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は中心の Ti 原子が図 4.11(a)中の z 軸方向にずれた形状をしている。このように TiO_6 のひずみは材料毎により異なり、この差が Ti の d 軌道及びバンド構造を変化させることにより材料の反応電位に影響したと考えられる。特に、LLTO と $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は中心原子の z 軸方向のずれという類似した TiO_6 の歪が確認されているが、Ti の八面体中心からのずれがより大きい $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ のほうがより反応電位が低くなっている。このことから TiO_6 八面体の Ti の中心からのずれは反応電位低下に寄与していると考えられ、 TiO_6 八面体のひずみが低反応電位に寄与したと考えられる。

このように遷移金属の酸化還元により充放電反応が進行する材料においては結晶中のひずみに由来する遷移金属の d 軌道の分裂が反応電位に影響することを示唆した。特に Ti を含む化合物は図 4.12 に示す $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ のように TiO_6 に大きなひずみを生じることが可能であり、 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の酸化還元により反応が進行する負極材料の反応電位に大きな影響を与えることが可能であると考えられる。また、この観点は $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の酸化還元により反応が進行する負極材料だけでな

く、遷移金属元素の Co や Ni、 Mn を使用する正極材料の反応電位制御に使用可能だと考えられる。そして、今後本項の検討内容に加え、反応初期以降の電位の変化について、遷移金属の酸化還元によるイオン半径の変化や Li 挿入に伴う結晶内部に生じるひずみを考慮した検討を行うことにより、結晶場理論の観点から活物質材料探索を効果的に行うことが可能と考えられる。

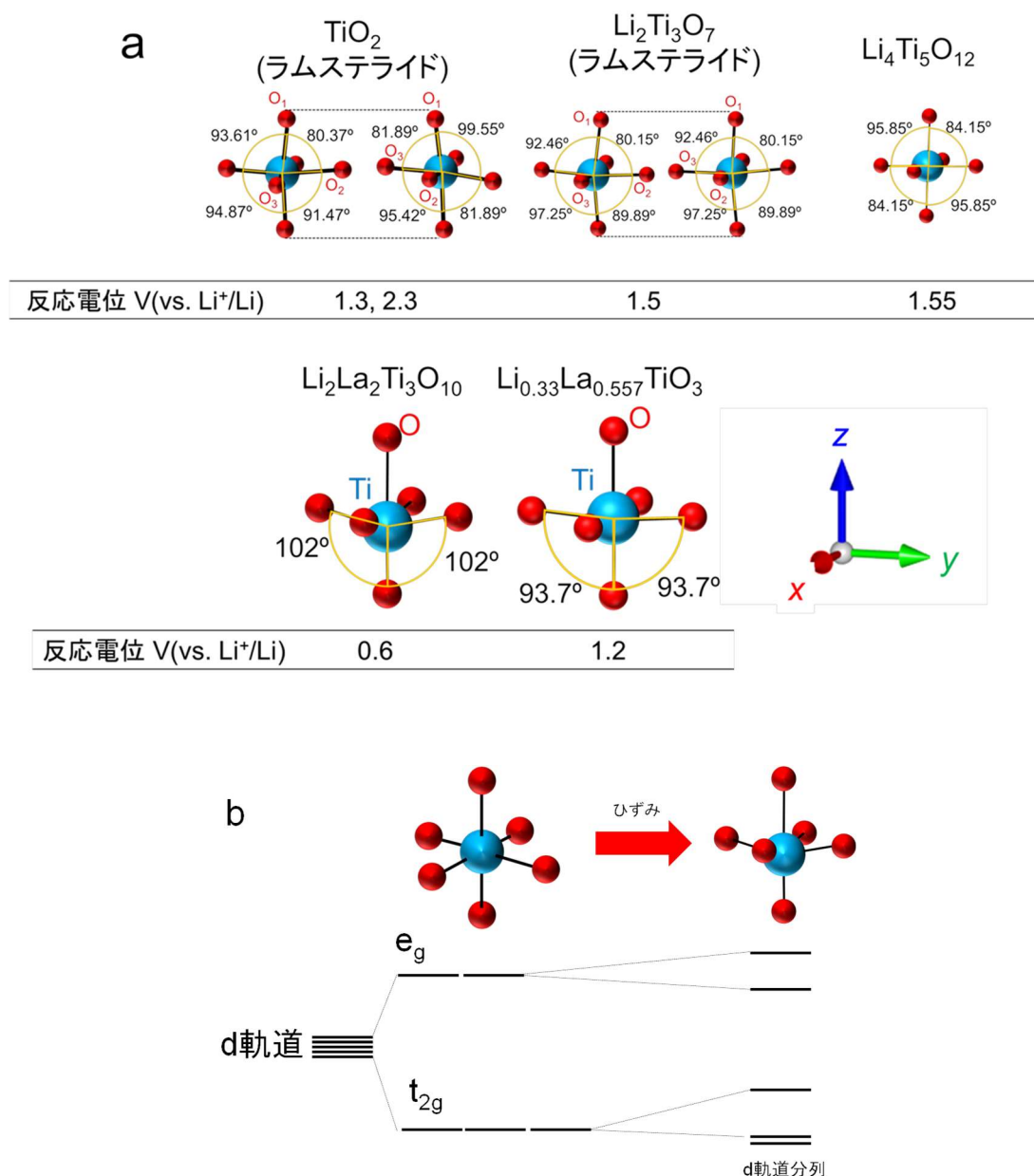


図 4.11(a)各材料の TiO_6 八面体の比較(b)遷移金属-アニオン八面体形成に伴う d 軌道の分裂

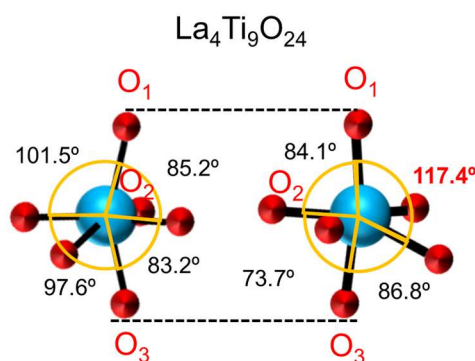


図 4.12 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ の TiO_6 八面体

4.4 総括

本章では新規負極活物質としての $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の検討を行った。その結果、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は平均作動電圧 0.6 V、放電容量 90 mAh g^{-1} ほどの容量が得られることを明らかとした。また、Li は(0,0,0.3)サイトに挿入されることを示唆し、Li の挿入・脱離において空間群が変化しないことを明らかとした。さらに、 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の酸化還元により充放電反応が進行する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)や $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)との比較によって、活物質の反応電位に d 軌道の分裂が影響する可能性がある可能性を示した。

4 参考文献

1. K. Todal, J. Watanabe, M. Sato, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1427–1435 (1996).
2. S. J. Fanah, F. Ramezanipour, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 3689–3697 (2021).
3. P. Borštnar, G. Dražić, M. Šala, C. A. Lin, S. K. Lin, M. Spreitzer, N. Daneu, *ACS Nano*, **18**, 10850–10862 (2024).
4. T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431–1435 (1995).
5. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ion.*, **3–4**, 171–174 (1981).
6. 金村 聖志, 「リチウムイオン電池の開発」, 日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす, **97**, 335–343 (2018).
7. H. Wang, H. Tan, X. Luo, H. Wang, T. Ma, M. Lv, X. Song, S. Jin, X. Chang, X. Li, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 25649–25662 (2020).

第 5 章

結論

5.1 総括

リチウムイオン電池は高容量・高電圧・高エネルギー密度を有する優れた二次電池であり、近年は環境問題や脱炭素社会の実現への関心の高まりから、電気自動車やスマートグリッド等への応用が進められており、更なる高容量化・高エネルギー密度化が必要とされている。

本論文では、Li イオン電池の高容量化に向けた新たな電極構造として高密度焼結厚膜電極に注目した。エネルギーを貯蔵する活物質の他に、バインダーや導電助剤で構成される従来型の電極と異なり、高密度焼結厚膜電極は活物質を高容量化し電極に適用する。そのため、従来型の電極と比較し、高いエネルギー密度が実現可能である。しかし、高密度焼結厚膜電極は、活物質そのものが電子・Li イオンの輸送を担うため、活物質自身の高い電子・Li イオン伝導性が重要となる。そこで、本論文では、活物質の電子・Li イオン伝導率が高密度焼結厚膜電極に与える影響の解明及び高密度焼結厚膜電極の設計指針の確立を目的とした。

1 章ではリチウムイオン電池の社会的需要と研究開発動向、高密度焼結厚膜電極のコンセプト及び、重要と考えられる設計指針を述べた。

2 章では、正極活物質として一般的に使用されるコバルト酸リチウム(LiCoO_2 : LCO)を使用した高密度焼結厚膜電極の Li イオン伝導率制御及び特性改善を目的として、過剰 Li の添加を検討した。過剰に Li を添加することによって *c* 軸配向度の低下及び Co サイトに Li が置換されたアンチサイト Li 欠陥の生成が生じることを明らかにした。そして、*c* 軸配向度低下及びアンチサイト Li 欠陥生成によりリチウムイオン伝導率が増大し、LCO 高密度焼結厚膜電極の放電容量増大に寄与したことを明らかにし、高密度焼結厚膜電極の Li イオン伝導率制御が容量増大に寄与することを示した。そして、LCO 高密度焼結厚膜電極の面積容量は最大で 11.2 mAh cm^{-2} であり、従来型正極の約 3 倍の容量が得られたことを示した。

3 章では高 Li イオン伝導体である $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) を活物質として選択し、電極特性を評価し電子伝導率制御を目的とした Mn 置換を検討した。LLTO は電子伝導率が Li イオン伝導率と比較し 4 桁ほど低く、 $1.1 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ であった。そして、LLTO を使用したセルでは充電初期に低電位での動作が確認され、LLTO の低電子伝導率に由来していることを明らかにした。また、Mn 置換 LLTO の検討では、電子伝導率が 2 桁増大し、充電初期の低電位・低容量が改善されることを明らかとした。また、Mn 置換により LLTO の充放電反応機構が変化しており、Mn 置換により発生した二次相である $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が充放電反応に関与している可能性を明らかにした。

4 章では 3 章で負極活物質としての可能性が示唆された $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体を作製し、負極活物質特性を検討した。 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体は相対密度が 57 %

と低い値であった。 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体は充放電可能であり、平均作動電圧が 0.6V、容量が 90 mAh g^{-1} 程であることを明らかとし、低作動電位を有する負極活物質であることを明らかにした。また、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は Li 挿入に伴いⅠ相からⅡ相、Ⅲ相と変化し、いずれも空間群 $I4/mmm$ であること、(0,0,0.3)に Li が挿入されている可能性があることを明らかにした。また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、LLTO 等の活物質との結晶構造の比較により、反応電位に Ti の d 軌道分裂が寄与した可能性及び遷移金属元素の d 軌道分裂制御により活物質の反応電位を制御可能である可能性を示した。

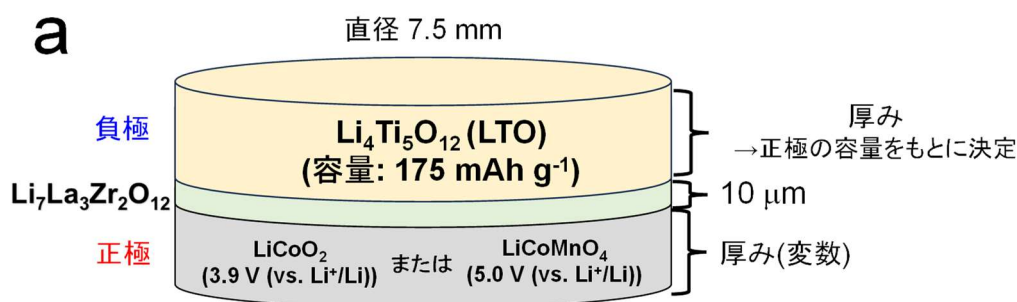
5.2 今後の方針

今後の方針としては正極・負極それぞれ以下のように考えられる。

・正極

本研究では高密度焼結厚膜電極の活物質として放電時平均作動電圧 3.9 V(vs. Li^+/Li)の LCO の検討を行い、 11.2 mAh cm^{-2} の容量を得た。今後はリチウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化を目指し、本研究で得られた他元素置換等で Li イオン伝導率を制御することで電極特性を改善可能であるという知見をもとに、より高電位で作動する LiCoMnO_4 や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のような 5 V 級の活物質を使用した高密度焼結厚膜電極を実現することによって更なる高エネルギー密度化が可能と考えられる。図 5.1(b)には図 5.1(a)で仮定した全固体電池と電極膜厚の相関を示す。LCO と比較すると LiCoMnO_4 はより高い体積エネルギー密度を実現可能であり、LTO を負極とした場合は約 1100 Wh L^{-1} の高容量化が実現可能となる。

また、 LiCoMnO_4 は高電位のみならず充放電に伴う体積変化が非常に小さいという特徴がある。そのため、 LiCoMnO_4 高密度焼結厚膜電極を使用した一括焼結



(a) LiCoO_2 または LiCoMnO_4 を使用した全固体電池の概略図、(b)正極厚みとエネルギー密度の相関

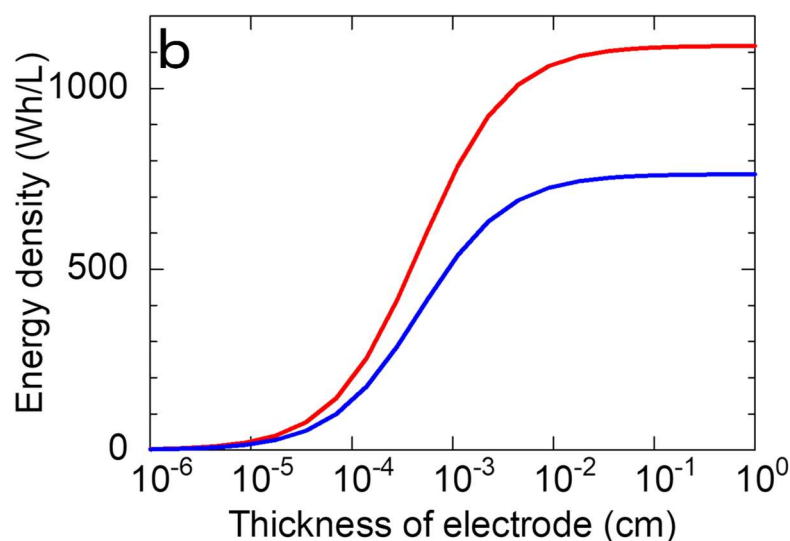


図 5.1(a) LiCoO_2 または LiCoMnO_4 を使用した全固体電池の概略図、(b)正極厚みとエネルギー密度の相関

型全固体電池は充放電中の界面の応力を最小限に抑えることが可能であり、サイクル性能、レート性能に優れていると考えられる。

・負極

本研究では高密度焼結厚膜電極の負極材料として LLTO 及び $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の検討を行い、低電子伝導率を有する高密度焼結厚膜電極の充電初期の作動電位は低くなることを明らかにし、電子伝導率制御の重要性を明らかにした。また、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は現時点での焼結体の相対密度が 60%以下と低いものの高密度化に成功すればリチウムイオン電池の低作動電位の低い優れた負極活物質として利用可能であると考ええる。今後は、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 焼結体の高密度化に向け焼結体作成プロセスの検討を行い高密度な焼結体を得るとともに、他元素置換や酸化還元処理による電子伝導率制御を行うことにより高エネルギー密度を実現可能な $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 高密度焼結厚膜電極を開発可能であると考ええる。

また、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ と同じ結晶構造や類似構造であるルドルスデン-ポッパー型ペロブスカイト構造の材料は低電位で作動する高密度焼結厚膜電極用活物質として利用可能であると考ええる。仮に、これらの構造を有する材料探索により $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ と同様の作動電位を有し、2 倍の容量を有する材料を発見できた場合、図 5.2 に示すように約 1300 Wh L^{-1} を有する電池が実現可能であると考ええる。

そのため、 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 構造及びルドルスデン-ポッパー型ペロブスカイト構造の材料探索は重要と考えられる。

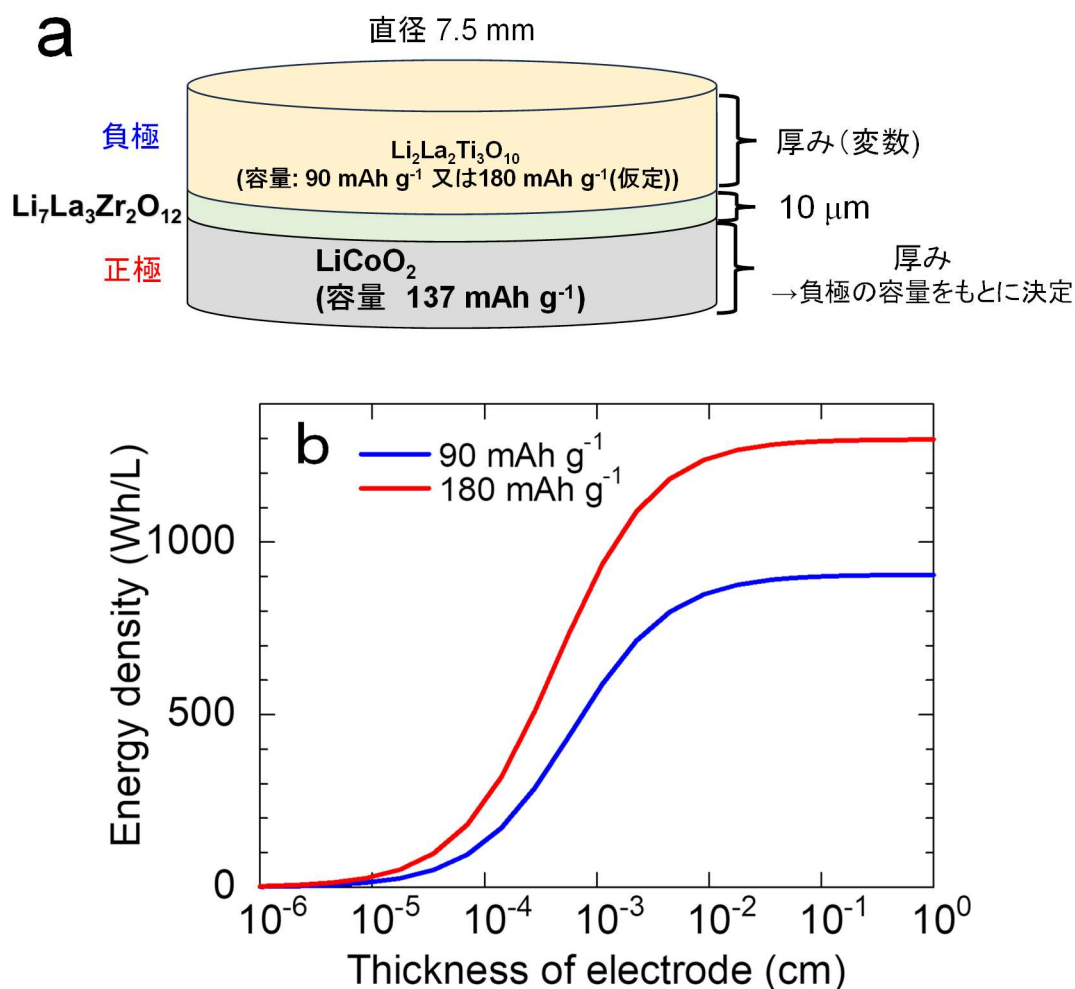


図 5.2(a) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ を仮定した全固体電池の概略図、(b) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の膜厚とエネルギー密度の相関及び $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の得られる容量が 180 mAh g^{-1} であると仮定した場合の膜厚とエネルギー密度の相関

このように正極は 5 V 系活物質、負極は $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 構造及びルドルスデン-ポッパー型ペロブスカイト構造を有する材料を高密度焼結厚膜電極に活用することにより、 1500 Wh L^{-1} を超える高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池の開発が可能と考えられる(図 5.3)。

また、5.3.4 では充放電に伴い酸化・還元される遷移金属原子の d 軌道の分裂が、反応初期の電位に寄与する可能性を示した。この考察を踏まえ、DFT 計算等を使用することにより、結晶場理論により導かれる d 軌道の分裂と活物質の

反応電位の関係性を明確化し、 TiO_6 歪を制御することが可能であれば、活物質の材料探索や、正極・負極の他元素置換による特性改善を効果的に行うことが可能であり、高性能高密度焼結厚膜電極の実現に寄与することが可能と考えている。

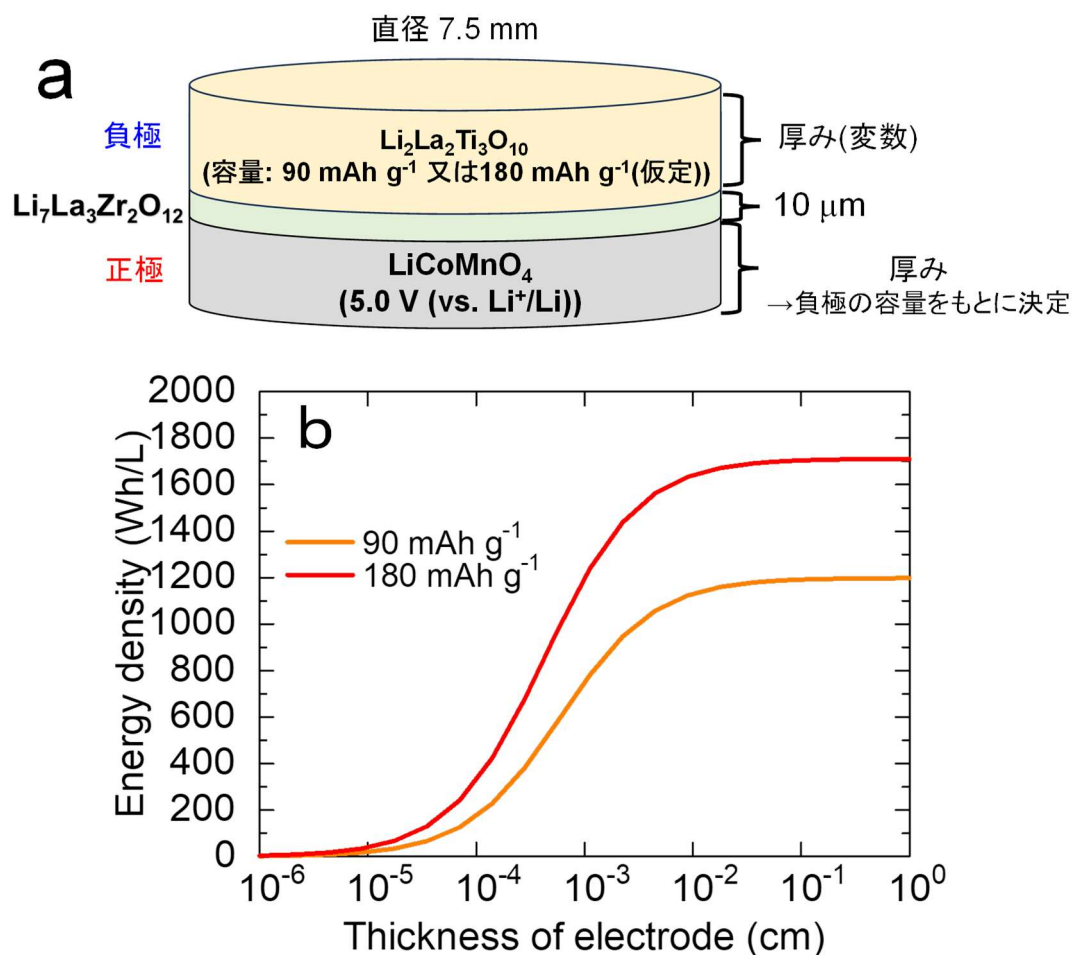


図 5.3(a) 正極に LiCoMnO_4 高密度焼結厚膜電極、負極に $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ を使用した際の全固体電池の概略図、(b) $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の膜厚とエネルギー密度の相関及び $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の得られる容量が 180 mAh g^{-1} であると仮定した場合の膜厚とエネルギー密度の相関

謝辞

博士課程の3年間、指導教員として博士研究を厳しくも優しく、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。

九州大学総合理工学研究院教授 大瀧 倫卓 先生、九州大学先導物質化学研究所 栄部 比夏里 先生には本論文の作成にあたり有益なご助言を数多くいただきました。ここに感謝の意を表します。

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。

研究生だけでなく様々な見方や知見を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、ご指導とご協力をいただきました国立研究開発法人物質・材料研究機構 高田 和典 主席研究員、三石 和貴 主席研究員ならびに 大西 剛 グループリーダーおよび 桑田 直明 主幹研究員、長谷川 源 博士研究員、Marcela Calpa 研究員、久保田 圭研究員、佐賀県窯業技術センター 釘島 裕洋 研究員、九州大学先導物質化学研究所 准教授 猪石 篤先生に深く感謝致します。

本論文の執筆するにあたり、ご助言を頂いた太陽誘電株式会社 末松 大暉さんに感謝申し上げます。

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。

本研究は、JSTALCA-SPRING プロジェクト(助成番号 JPMJAL1301)、GteX プログラム(助成番号 JPMJGX23S22)、JST 科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業(助成番号 JPMJFS2132)、JSPS 科研費(助成番号 22K04739)の助成を受けました。深く御礼申し上げます。

また、日々の研究や日常生活において多大なる協力をいただきました同期、先輩、後輩の皆様に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、親族の皆様に深く感謝の意を表します。

令和7年1月6日