

報告番号	甲 第 11453 号
------	-------------

## 主論文の要旨

**論文題目**     **Fundamental Studies on  
Electrode/Solid-Electrolyte Interfacial  
Resistance of All-Solid-State  
Rechargeable Batteries**  
(全固体リチウム二次電池の電極/固体電解質の界面抵抗に関する基礎研究)

**氏名**     加藤 健久

## 論文内容の要旨

本研究では、全固体リチウム二次電池の電極/固体電解質の界面抵抗に関する基礎研究を行った。リチウムイオン二次電池は従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池よりも高いエネルギー密度を有することから、携帯電話やノートパソコンなどの小型機器に広く用いられている。近年では、電気自動車やスマートグリッドなどの大型機器への応用が期待され、さらなる高エネルギー密度化、そして安定性が求められており、その候補として酸化物系全固体リチウム二次電池が挙げられている。薄膜型全固体電池はすでに実用化されており、10000 サイクル以上の充放電を行っても容量劣化がほとんど生じないことが報告されている。そこで、より大容量化を目指して、電極・固体電解質の粒子から構成されるバルク型全固体リチウム二次電池の実用化が期待されている。しかし、全固体リチウム二次電池には、従来の有機電解液を用いた系と比べて、出力密度が低いという課題がある。その要因として、固体電解質内のリチウムイオン伝導が遅い、電極/固体電解質界面のリチウムイオン移動抵抗が大きいという 2 点が挙げられる。近年では、固体電解質に関する研究が進められており、 $10^{-3}$ - $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> のイオン伝導率を有する Li<sub>0.34</sub>La<sub>0.51</sub>TiO<sub>3</sub>、Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZ)、Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LTP) が報告されており、有機電解液のリチウムイオン伝導率 ( $3 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>) に近づきつつある。従って、電極/固体電解質界面のリチウムイオン移動抵抗の低減が必要である。

従来の有機電解液を用いた系の場合、電解液が電極粒子間に浸透し、電極/電解質界面は自動的に形成される。一方、酸化物系固体電解質を用いる場合は界面を作りに行く必要が

ある。電極と固体電解質は共に硬いセラミックス粒子であるため、混合・加圧するのみでは点接触するのみで良好に接合しない。そのため、焼結に代表される熱を用いた緻密化・接合プロセスが一般的に利用される。しかし、この過程で、界面で高抵抗な相互拡散層が形成され、界面で起こるリチウムイオン移動を阻害する因子となる。また、電極/固体電解質界面に空間電荷層が形成し、固体電解質側のリチウムイオン濃度が低下することで界面抵抗が増大するという報告もある。本研究では、全固体リチウム二次電池の界面抵抗の因子として界面に形成される相互拡散層、空間電荷層の課題に着目し、抵抗が生成する要因とその抵抗低減手法に関して研究した。

序論では、リチウムイオン二次電池の歴史、および全固体リチウム二次電池が注目されるようになった経緯について述べている。全固体リチウム二次電池の課題である出入力密度に着目し、その課題となる固体電解質内のリチウムイオン伝導率、および電極/固体電解質界面の抵抗に関する研究状況を整理し、本研究の目的および意義を明らかにした。

第1章では、正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  と固体電解質 LLZ の界面に着目し、この界面の抵抗低減手法について薄膜モデル系を用いて検証した。LLZ 基板の上に  $600^\circ\text{C}$  で  $\text{LiCoO}_2$  薄膜を堆積すると、界面に結晶性の相互拡散層 ( $\text{La}_2\text{CoO}_4$ ) が形成されることで界面リチウムイオン移動が起こりにくくなる。この場合、電荷移動抵抗は  $2600\ \Omega\ \text{cm}^2$  を示した。そこで、LLZ 表面に Nb 薄膜を蒸着して酸素雰囲気中で焼成し、LLZ 中の Zr ( $\text{Zr}^{4+}$ ) と Nb ( $\text{Nb}^{5+}$ ) を相互拡散させ、電荷補償で LLZ から生じるリチウムイオンを Nb、O と反応させてリチウムイオン伝導性を有するアモルファス  $\text{Li}\cdot\text{Nb}\cdot\text{O}$  を LLZ 表面に自己形成する手法を検討した。Nb はまた、 $\text{LiCoO}_2$  と固溶体等を形成しない。LLZ 表面にイオン伝導性を有する  $\text{Li}\cdot\text{Nb}\cdot\text{O}$  を形成してその上に  $\text{LiCoO}_2$  薄膜を形成することで、界面抵抗は  $150\ \Omega\ \text{cm}^2$  まで低減した。相互拡散による反応の駆動力を接合に活かし、同時に界面でのリチウムイオン移動を確保する“その場形成界面制御法”が、界面抵抗の低減に有効な手法であることを示した。

第2章では、正極活物質  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) と固体電解質 LATP の界面に着目し、界面抵抗と焼結温度との相関を調べた。NMC は  $\text{LiCoO}_2$  と同様の層状材料であるが、充電に伴う体積の膨張収縮が 1%未満であり、全固体リチウム二次電池に適した正極材料である。NMC 薄膜を  $700^\circ\text{C}$  と  $900^\circ\text{C}$  の2条件でシート状の LATP (LATP シート) 上に作製した。いずれの薄膜も有機電解液中での反応性は同等であった。一方、LATP シート上に  $900^\circ\text{C}$  で作製した NMC 薄膜は、 $700^\circ\text{C}$  の場合より 3 桁大きい界面抵抗率を示した。NMC/LATP の相互拡散層の厚みはどちらの系も約  $30\ \text{nm}$  であったが、XRD 測定の結果から、 $900^\circ\text{C}$  で形成される相互拡散層は結晶化していることがわかった。また、EDX、EELS を用いた分析から、高温で接合する過程で NMC 中の Co が LATP に向かって低価数状態で拡散していく傾向が認められた。この Co は Li 層に存在し、構造歪み、リチウムイオン拡散の阻害、電荷移動サイトのブロックなどの悪影響を発生させていると考えられる。結晶性の相互拡散層の形成、界面近傍の NMC 側の構造変質が界面抵抗の増大に寄与していると考えられる。これらの抑制が、低抵抗な NMC/LATP 界面の構築に重要な因子であることを

見いだした。

第3章では、正極活物質 NMC と固体電解質 LATP の界面に着目し、エアロゾルデポジション(AD)法を用いた常温における NMC/LATP 界面の接合手法について検討した。AD 法は粉体を基板に噴射することによって成膜する手法であり、加熱を必要としない。NMC 粒子(D50 = 10  $\mu\text{m}$ )と LATP 粒子(D50 = 0.5  $\mu\text{m}$ )を所定の重量比で混合し AD 成膜の出発原料とした。この混合粉体を AD 装置内で基板に噴射し NMC-LATP 複合膜を作製した。複合膜内の NMC/LATP 界面の相互拡散層は 5 nm であり、複合膜内の空隙は体積パーセントで 0.15%であった。XRD からは、複合膜中に結晶性の相互拡散層に起因する回折ピークは認められなかった。相互拡散層が薄く、結晶性の相互拡散層を形成しないことから、AD 法を用いて形成した NMC/LATP 界面は低抵抗であると考えられる。NMC:LATP=20:1 の出発粒子を用いて作製したバルク型全固体リチウム二次電池 Li/LLZ/NMC-LATP 複合膜(複合膜厚み: 20  $\mu\text{m}$ )は、測定温度 100  $^{\circ}\text{C}$ 、1/10C レートにおいて 90 サイクルの充放電反応を繰り返し、その容量保持率は 99.97%/cycle であった。更に電子伝導率、複合膜内部への LATP 添加量を増やすことで 1 mA/cm<sup>2</sup> で理論容量の 40%を放電できることを見いだした。これは、車載用二次電池の目標値をクリアする特性であり、低抵抗なバルク型全固体電池の複合電極の形成に AD 法が有効であることを見いだした。

第4章では、正極活物質 LiCr<sub>0.05</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4-6</sub> (LNM)と固体電解質 Li<sub>3.2</sub>PO<sub>3.8</sub>N<sub>0.2</sub> (LiPON)の界面に着目し、LNM/LiPON界面における空間電荷層の影響について検討した。LiCoO<sub>2</sub>などの4V級正極と異なり、LNMは5Vで作動する正極材料である。LNM/LiPON界面には、4V級正極の場合より大きな電位差がかかると考えられる。この電位差により、界面近傍のLiPON内にリチウムイオン空乏層が形成され、リチウムイオン移動が起こりにくくなると考えられる。そこで、LNM/LiPON界面に強誘電体 BaTiO<sub>3</sub>のナノ粒子を分散させ、BaTiO<sub>3</sub>粒子周辺にリチウムイオンを捕捉することでリチウムイオン空乏層を解消する手法を検討した。未修飾の場合は 10<sup>7</sup>  $\Omega\text{ cm}^2$  であった界面抵抗が、BaTiO<sub>3</sub>の分散により 2  $\times$  10<sup>3</sup>  $\Omega\text{ cm}^2$  まで減少した。強誘電体の界面近傍での自発分極によりリチウムイオンが捕捉され、空間電荷層に起因する界面抵抗が低減したと考えられる。

以上、本研究では、全固体リチウム二次電池における電極/固体電解質界面抵抗の低減について、相互拡散層および空間電荷層に着目し検討を行った。相互拡散層に起因する界面抵抗の低減には、リチウムイオン伝導性を有するアモルファス相もしくは低結晶相な相互拡散層を形成する手法、AD法のような常温成膜法を用いた相互拡散層の厚みを薄くする手法が有効であることが明らかになった。また、空間電荷層に起因する界面抵抗の低減には、強誘電体を用いて界面にリチウムイオンを捕捉する手法が効果的であることを見いだした。