

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11453 号
------	---------------

氏 名 加藤 健久

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	入山 恭寿
委員	名古屋大学	教授	小橋 眞
委員	名古屋大学	教授	興戸 正純
委員	一般財団法人 ファインセラミックスセンター	上級研究員	川崎 忠寛

論文審査の結果の要旨

加藤健久君提出の論文「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)」は、全固体リチウム二次電池の界面抵抗の課題である相互拡散層と空間電荷層の形成に着目し、その抵抗低減手法を薄膜材料を用いて基礎的に検討するとともに、この知見を大型用途へ展開する指針も見いだしている。

酸化物系全固体リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有し、かつ安全性に優れた電池である。しかし、出力密度が低いという課題があり、その要因として電極/固体電解質界面のリチウムイオン移動抵抗が大きいことが挙げられる。界面抵抗の因子として、相互拡散層と空間電荷層が挙げられる。セラミック材料である電極活物質と固体電解質を接合するために焼結法などが一般に用いられるが、この過程で界面に高抵抗な相互拡散層が形成され、界面抵抗が増大する。また、電極活物質/固体電解質界面では空間電荷層が形成され、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。本研究では、これら二つの因子に着目して界面抵抗を低減する手法を研究しており、序論及び4章から構成されている。概要は以下の通りである。

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は出力密度が低いという課題があるが、この課題解決に向けた固体電解質のリチウムイオン伝導率の向上、および電極活物質/固体電解質の界面抵抗の低減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確化している。

第1章では、正極活物質 LiCoO_2 と固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) の界面に着目し、この界面抵抗低減手法を薄膜材料を用いて検証している。界面未修飾の場合、界面に結晶性の相互拡散層 (La_2CoO_4) が形成されて界面抵抗は $2600 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ を示した。一方、LLZ表面にNb薄膜を蒸着して相互拡散による中間層を導入することで、界面抵抗を $150 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ まで低減できることを見いだした。相互拡散を接合の駆動力に活かし、同時にリチウムイオン伝導体であるアモルファス電解質を固体電解質表面に形成する“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ている。

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、界面抵抗の焼結温度依存性を薄膜材料を用いて調べている。LATPシート上に900度、700度でNMC薄膜を作製した。NMC/LATP界面での相互拡散層の厚みはどちらの系も30 nmであったが、900度で作製したNMC薄膜は、700度の場合より三桁大きな界面抵抗率を示した。EELSおよびEDX測定の結果、高温で蒸着すると結晶性の相互拡散層の形成、界面近傍でのNMC内のCoの拡散に起因する構造変質が生じる事を明らかにし、低抵抗なNMC/LATP界面を構築する指針を明らかにしている。

第3章では、正極活物質NMCと固体電解質LATPに着目し、エアロゾルデポジション(AD)法を用いたNMC-LATPの常温複合化手法を検討している。AD法を用いて作製した複合膜内のNMC/LATP界面の相互拡散層は第2章で検討した厚みより薄く(5 nm)、結晶性相互拡散層も認められなかった。従って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。この複合膜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 μm)は、測定温度100度、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。高出力バルク型全固体電池の構築にAD法が有効であることを見いだしている。

第4章では、正極活物質 $\text{LiCr}_{0.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ (LNM)と固体電解質 $\text{Li}_{3.2}\text{PO}_3.8\text{N}_{0.2}$ (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薄膜材料を用いて検討している。5V級材料であるLNMとLiPONとの界面には、4V級正極の場合より空間電荷層が発達し、界面近傍のLiPON側にリチウムイオン空乏層が形成されてリチウムイオン伝導率が局所的に低下すると考えられる。この課題に対し、界面に強誘電体 BaTiO_3 を分散すると界面抵抗を四桁低減できることを見いだしている。 BaTiO_3 によるリチウムイオン捕捉効果が、空間電荷層に起因する界面抵抗の低減に有効であることを見いだしている。

以上のように本論文では、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手法について界面での相互拡散層および空間電荷層の課題に着目し、界面抵抗の低減に有効な界面形成手法を薄膜材料を用いて基礎的に検討し、更なる知見を大型用途へ展開する指針も見いだしている。得られた成果は、全固体リチウム二次電池の高出力化・大型化に重要な知見であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である加藤健久君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。