

## 全固体リチウム二次電池の高性能化に向けた界面遷移層の解明 Analysis on the formation of highly functional transition phase for advanced all-solid-state rechargeable lithium batteries

入山 恭寿<sup>a</sup>, 山下 剛史<sup>b</sup>, 福塚 友和<sup>c</sup>, 奥村 豊旗<sup>c</sup>  
Yasutoshi Iriyama<sup>a</sup>, Takeshi Yamashita<sup>b</sup>, Tomokazu Fukutsuka<sup>c</sup>, Toyoki Okumura<sup>c</sup>

<sup>a</sup>静岡大学工学部物質工学科, <sup>b</sup>京都大学大学院工学研究科, <sup>c</sup>京都大学大学院人間環境学研究所

<sup>a</sup>Faculty of Engineering, Shizuoka University

<sup>b</sup>Graduate school of Engineering, Kyoto University

<sup>c</sup>Graduate school of Human and Environmental Studies, Kyoto University

全固体リチウム二次電池の高性能化には、電極／固体電解質界面の抵抗を低減する必要がある。この方法の一つとして、界面に反応活性点を増大させる遷移相を形成させることが有効と考えられる。本実験では、この遷移相の形成機構を XAFS 測定を用いて調べることを目的とした。

キーワード： 全固体リチウム二次電池、XAFS、界面相

### 背景と研究目的：

地球温暖化およびエネルギー問題を解決する糸口として、自動車、航空、鉄道等の運輸部門を中心とした省エネ化への期待が高まり、特にハイブリッド自動車、電気自動車への社会的注目が益々高まっている。これらデバイス用の電源には、現状でエネルギー密度が最も高い(=軽く、コンパクトに出来る)二次電池であるリチウム二次電池が最適である。しかし、リチウム二次電池は可燃性・揮発性の有機溶媒を含み、安全性・信頼性の観点から問題がある。また、電池一サイクルあたりの電池容量劣化率は通常の携帯用リチウム電池の場合で 99.96%程度であるが、これは 500 回の充放電で初期容量の 80%まで劣化する値である。長期間、安定な性能が要求される大型機器用途等へ適用する際には更なる改善が必須である。

リチウム二次電池の安全性・信頼性・寿命を革新的に向上するために、可燃性の有機溶媒に代わり不燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池が期待できる。電池を全固体化することで液漏れがなくなり、電極の溶出等副反応も抑制される。また、電池構造をシンプル化できるため密閉化に要するシステムの軽量化も達成できる。実際に試算すると、体積エネルギー密度が現状よりも向上すると期待されている。しかし、電極と固体電解質は共に固体と固体であるために、それらが接触する界面の抵抗は一般に非常に大きい。従って、電池のパワー、即ち出入力密度が低く、実用化する上で致命的な障害となる。

本研究は、この全固体電池の界面抵抗の低減に着目しており、その出入力特性に直結する電極／固体電解質界面の抵抗を飛躍的に低減する“遷移相”の存在を調べることを目的とした。今回は、遷移層が効果的に形成されると予測されるコバルト系材料とガラス電解質の系に絞って測定した。

### 実験：

鏡面研磨した石英ガラス(15x15mm<sup>2</sup>, t=1mm)の上にパルスレーザーアブレーション法を用いて、LiCoO<sub>2</sub>の薄膜(8~100 nm)を形成した。これらの試料の一部の上に、リン酸リチウムオキシナイトライドガラス電解質(LiPON: Li-P-O-N)を 500 nm 厚で形成した。LiPON 膜を形成した試料については、XAFS 測定後、加熱処理を施して、加熱処理前後でのスペクトルも比較した。測定には BL14B2 を用いた。19 素子半導体検出器を用い、斜入射での蛍光 XAFS 法を用いて、コバルトの K 吸収端近傍の変化に着目した。

薄膜の電気化学的挙動を調べるために、通常は白金板の上に薄膜を形成する。前回、重点産業利用課題 2008A1804 でこうした試料の測定を行ったが、基板からの回折の影響がスペクトルに混入した。

今回は基板からの回折の影響を試料へ揺動をかけることで低減する手法も1試料を用いて検討したが、回折の影響を十分取り除くことはできなかった。従って、以下に示す結果はいずれも石英ガラスの上に形成した薄膜試料から得られた結果である。

## 結果および考察：

### ①LiCoO<sub>2</sub> 薄膜微構造の膜厚依存性

図1に蒸着時間の異なるLiCoO<sub>2</sub>薄膜のXANESスペクトルと動径構造関数を示す。なお、蒸着時間60分の試料で厚みは100nmである。図1から示されるように、LiCoO<sub>2</sub>の膜厚が異なるとわずかにスペクトルに違いが生じ、特に動径構造関数では、Co-Oの相互作用に起因するピークの変化がほとんど認められないのに対し、Co-Coの相互作用に起因するピーク強度は膜厚に伴って減少する傾向が認め

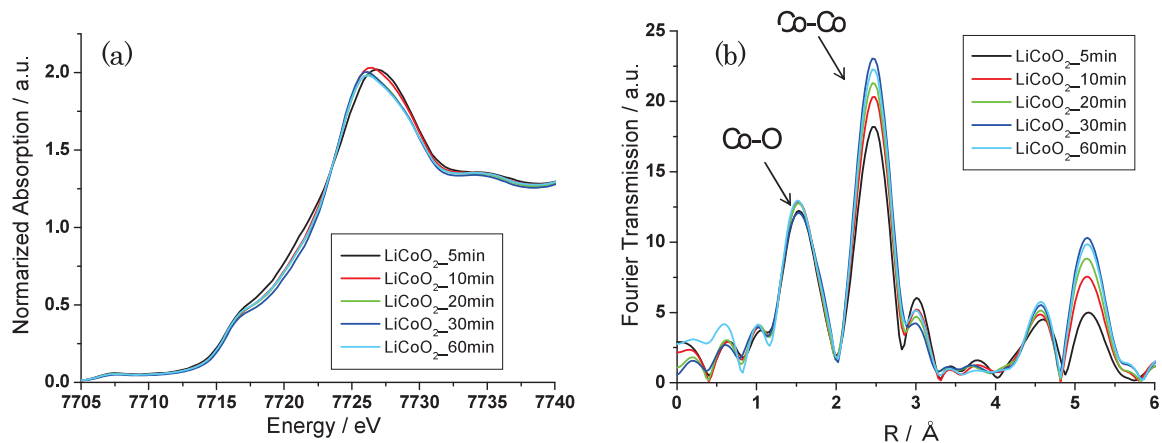


図1 ガラス基板に異なる蒸着時間で形成したLiCoO<sub>2</sub>薄膜の(a)XANES、(b)動径構造関数。

られた。試料膜厚が薄い試料では、構造に歪みが生じているためと推察される。また、5分蒸着試料のラマンスペクトルからは、構造内にリチウム欠損が比較的多く生じることでCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相の形成が示されている。この相の形成でCoの平均酸化数が減少し、図1(a)でスペクトルが低エネルギー側へ大きくシフトしていると考えられる。

### ②LiPONの形成及び加熱処理をする前後でのLiCoO<sub>2</sub>薄膜の微構造解析

LiPONを固体電解質に用いた系では、多くの場合、薄膜形成後に225-250°Cで加熱処理を行うと界面抵抗が低減する。しかし、この界面抵抗の低減効果は電極活物質の種類に強く依存する<sup>[1]</sup>。特に抵抗が効果的に低減するのがLiCoO<sub>2</sub>薄膜をLiPONと組み合わせた系である。そこで、この界面でLiPONを形成する前後、及び加熱処理をする前後でのLiCoO<sub>2</sub>の微構造変化を調べた。

厚みの異なるLiCoO<sub>2</sub>薄膜の上にLiPON薄膜を形成し、Co-Kedge XAFS測定から求めた動径構造関数の膜厚依存性を図2に示す。60分蒸着した試料では、LiPON形成過程、及びLiPON形成後の

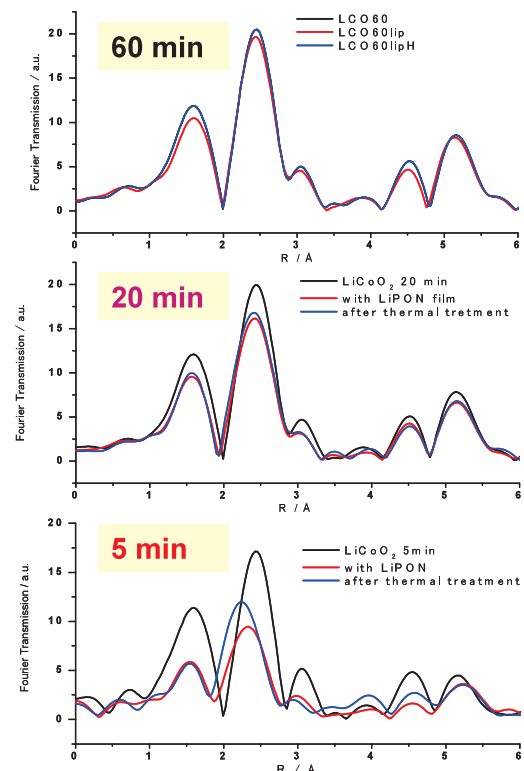


図2 膜厚の異なるLiCoO<sub>2</sub>薄膜のLiPONを形成する前後、更に加熱処理をする前後で比較した動径構造関数。

加熱処理の前後で変化が明確ではないが、20分、5分と蒸着時間が短くなると、LiPON形成時にCo-O及びCo-Coの相互作用に起因するピークの強度が膜厚とともに減少する。一方、加熱処理をすることでこれらのピーク強度がわずかに回復する挙動が認められた。即ち、LiPONをLiCoO<sub>2</sub>上に形成する際に界面近傍で構造の歪みが生じ、加熱処理をすることで構造緩和が起こることを示している。また、5分蒸着の試料からは、Co-Coの結合距離にも明確な変化が認められており、LiPON形成でCo-Coの結合距離が短くなり、更に加熱処理をすることで更に結合の短いCo-Coに起因するピーク強度が増大している。即ち、加熱処理に於いてLiCoO<sub>2</sub>とは異なる遷移相の形成が促進されることを示していると考えられる。

#### 今後の課題：

LiPONとLiCoO<sub>2</sub>界面でLiCoO<sub>2</sub>とは異なるCoを含む遷移相の存在が示された。この遷移相は、界面から10nm未満の領域に形成されると考えられる。今後は、この遷移相の構造を同定する研究を進めるとともに、厚い薄膜試料を用いても同様な遷移相が形成されるのかを確認する研究も必要である。

#### 参考文献：

[1] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, and Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, **176**, 2371-2376 (2005).