

全固体リチウム二次電池の高出力化に向けた 高機能遷移相の形成機構の解明

Analysis on the formation of highly functional transition phase for high-power all-solid-state rechargeable lithium batteries

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

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

^aFaculty of Engineering, Shizuoka University

^bGraduate school of Engineering, Kyoto University

^cGraduate school of Human and Environmental Studies, Kyoto University

全固体リチウム二次電池の高出力化には、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、鉄道等の分野で省エネ化への要望が高まり、特にハイブリッド自動車、電気自動車への期待が益々高まっている。これらデバイス用の電源には、最もエネルギー密度が高い（＝軽く、コンパクトに出来る）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り、早急な解決方法が求められる。

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。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、その接触であ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、即ち高出力密度が低く、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できる“遷移相”の物性を調べることを目的とした。

今回はトライアルユースで測定を行い、本系を XAFS 測定する上での課題についても吟味した。

実験：

石英ガラス (15x15mm², t=1mm) の上にチタン (20nm) 及び白金 (0.1μm) を全面スパッタリングして作製した基板を用いた。この上に、パルスレーザーアブレーション法を用いて、酸化コバルト或いは酸化マンガンの薄膜電極を形成した。厚みは 10-60nm 程度である。この上に、リン酸リチウムオキシナイトライドガラス電解質 (LiPON) を 500 nm 厚で形成した。測定後、試料を加熱処理したのち再度測定して、加熱処理前後でのスペクトルを比較し、界面遷移相の物性変化を調べた。

測定には BL14B2 を用いた。半導体検出器を用い、蛍光 XAFS 法で、コバルト及びマンガンの K 吸収端近傍の変化に着目した。

結果および考察：

電気化学的な評価から、LiPON と酸化コバルトの界面では界面形成後に加熱処理を施すと電荷移動抵抗が小さく、良好な遷移相の形成が示唆されるが、酸化マンガンと LiPON ではそうではない。この遷移相は、電極/LiPON 界面での反応活性点を増大させる役割をもつことがこれまでの成果から考えられる[1]。

Fig.1(a)が LiPON 形成前の厚みの異なる酸化コバルト薄膜の XANES スペクトル、Fig.1(b)がその試料上に LiPON を蒸着した後と、更にその試料を加熱処理した試料の XANES スペクトルである。Fig.1(a)より、作製したコバルト薄膜中のコバルト価数はいずれも同じで、コバルトフォイルと異なり、コバルト酸化物の形成が示唆される。一方、この上に LiPON を形成した薄膜では、10 分蒸着試料で加熱処理前がコバルトフォイルと類似したスペクトルを示したが、加熱処理を施すと 7720eV 付近に酸化コバルトと考えられるピークが出現した。20、30 分の試料では、LiPON 蒸着前後で変化が認められなかった。薄い試料で加熱処理前後でコバルト価数が変化しており、加熱処理により、接合界面でコバルト金属への還元→再酸化反応が起こる可能性が示唆され、これが、電極と固体電解質を密に接合させる駆動量になっていると示唆されるが、後述の理由で、詳細は測定試料を改善して吟味する必要がある。

一方、Fig.2 に示すマンガン薄膜では、標準物質との比較から、出発薄膜では Mn_2O_3 に近い薄膜が形成されていることがわかる。LiPON 蒸着後の薄膜を見ると、加熱処理の有無にかかわらず、10 分の試料では Mn_2O_3 と思われる位置にピークが観測され、20 分以上の試料では低エネルギー側へシフトし、二価マンガンの近いスペクトルが得られた。コバルト系とは異なり、加熱処理前後での価数変化は認められなかった。

XAFS の結果から、LiPON と電極活物質とを接合して加熱処理を施す前後での反応性の違いを明確に検出できた。これらのデータと電気化学測定とを対応させることで、遷移相の物性解明ができると考えられる。

今後の課題：

コバルトやマンガンの薄膜を電極として用いるために、白金薄膜を集電体として用いた。そのため、極薄い薄膜からのスペクトルには、基板からの回折の影響が含まれてしまった。白金基板を下地に用いるのではなく、ガラス基板上に直接薄膜を形成することが必要と考えられる。或いは、基板からの回折ピークを回避するためには、試料を揺動してその回折スペクトルを抑制する測定手法も効果的と考えられる。

参考文献：

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

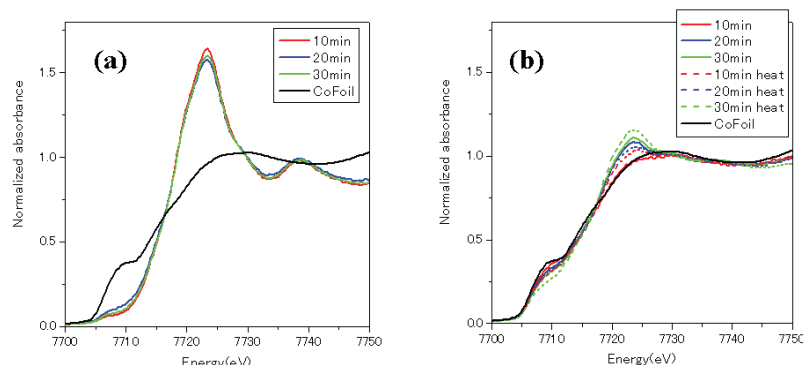


Fig. 1 Co K-edge XANES spectra of (a) pristine cobalt oxide thin films, and (b) cobalt oxide thin films covered with LiPON film before and after thermal treatment. Those cobalt oxide thin films were prepared by PLD, where films were deposited on platinum-coated substrate for different time (10, 20, and 30 minutes) at room temperature.

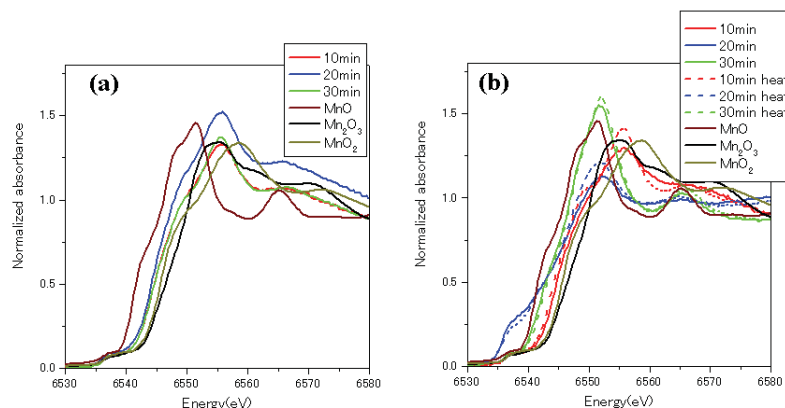


Fig. 2 Mn K-edge XANES spectra of (a) pristine manganese oxide thin films, and (b) manganese oxide thin films covered with LiPON film before and after thermal treatment. Those manganese oxide thin films were prepared by PLD, where films were deposited on platinum-coated substrate for different time (10, 20, and 30 minutes) at room temperature.