

博士學位論文

論文題目

全固体リチウムイオン電池創製に向けた機械・電氣的
特性評価に基づく正極の高性能化に関する研究

Doctoral Thesis Title

Improvement of Positive Electrode Based on Mechanical and Electrical
Properties Evaluation for All Solid State Lithium Ion Batteries.

提出者

東北大学大学院工学研究科
機械機能創成 専攻

学籍番号 B6TD1011

氏名 吉田 尚生

Name Naoki YOSHIDA

指導教員	佐藤 一永 准教授
研究指導教員	
審査委員 (○印は主査)	<p>○ 橋田 俊之 教授</p> <p>1 雨澤 浩史 教授 2 川田 達也 教授 (環境科学研究科)</p> <p>3 佐藤 一永 准教授 4 桑田 直明 主幹研究員 (国立研究開発法人物質・材料研究機構)</p>

博士学位論文

全固体リチウムイオン電池創製に向けた機械・電氣的
特性評価に基づく正極の高性能化に関する研究

令和元年度

(令和2年1月14日提出)

東北大学大学院工学研究科
機械機能創成専攻

吉田 尚生

Improvement of Positive Electrode Based on Mechanical and Electrical Properties Evaluation for All Solid State Lithium Ion Batteries

Naoki YOSHIDA

Abstract

Oxide type all solid state lithium ion batteries are extremely safe because they are not flammable materials in structure, and they also have high chemical stability between electrodes and electrolytes, and do not form a SEI layer. It is said that extremely long life batteries can be manufactured. However, it is known that the capacity of the battery is actually reduced by the charge / discharge cycle test. In particular, large-capacity batteries called bulk type all solid state lithium ion batteries are expected, and it is reported that batteries that can be manufactured by a method similar to conventional manufacturing processes will rapidly decrease in capacity after several cycles of charging and discharging. Since it is very difficult to fabricate a bulk type all solid state lithium ion batteries, systematic research has not been sufficiently advanced. Therefore, it is not yet clear what causes these capacity reductions. In this study, I developed a fabrication process of a chargeable / dischargeable bulk type all solid state lithium ion batteries. The purpose of this study was to elucidate the cause of the capacity decrease by evaluating the test pieces before and after the charge discharge cycle test, and to prolong the life of the bulk type all solid state lithium ion batteries by solving the problem. In particular, it is essential to develop and establish stress analysis and other Oxide type all solid state lithium ion batteries design/evaluation techniques coupled with numerical analysis, to prevent a decline in Oxide type all solid state lithium ion batteries performance due to problems such as mechanical damage. In this study, the authors evaluated mechanical/chemical properties of the components for Oxide type all solid state lithium ion batteries comprised of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ based electrolyte, and conducted experiments and numerical calculations to evaluate the mechanical properties of the single cell under chemical gradient conditions and charge / discharge cycles. A stress analysis method taking chemically induced expansion into account was developed for single cell evaluation, and studies were conducted using this method to identify fracture conditions. The aim is to develop a foundation of Oxide type all solid state lithium ion batteries design/evaluation methods which take into account mechanical and electrochemical factors.

Bulk type all solid state lithium battery adopting Li_3BO_3 and LiCoO_2 composite structured electrode has been successfully realized by improving the state of interface contact between cathode and electrolyte, as well as cathode particles in the composite layer.

A composite electrode was prepared by mixing Li_3BO_3 and LiCoO_2 each having an average particle size of 7 microns. At that time, the ratio of Li_3BO_3 and LiCoO_2 was systematically changed. As a result, it was found that the battery having the ratio of Li_3BO_3 : LiCoO_2 of 3 : 7 exhibited almost the theoretical capacity. However, it was found that when the charge / discharge cycle test was performed, the degradation was observed at all the mixing ratios. The acoustic emission method and cross sectional observation revealed that the interface between the Li_3BO_3 and LiCoO_2 was damaged and the performance degradation. Therefore, in order to reduce the stress generated inside the composite electrode, the particle diameter of each particle is reduced. Therefore, the particle size of Li_3BO_3 and LiCoO_2 was controlled to 40 nm, and the mixing ratio of Li_3BO_3 and LiCoO_2 was systematically changed as before. Then, when the mixing ratio was 30 : 70, 10 : 90, 5 : 95, it was found that the initial performance was the same as the theoretical capacity. Next, when a charge / discharge cycle test was performed, the electrodes having the mixing ratios of 30 : 70 and 10 : 90 showed a drastically decrease in performance at the initial cycle test stage. Delamination has been observed at the reaction interface as in the previous experiments. In addition, the impedance analysis revealed that a large resistance was formed on the composite electrode. On the other hand, at a mixing ratio of 5 : 95, the respective particles were uniformly dispersed, and no performance degradation was observed even in a plurality of cycle tests. When the cross

section after the test was observed, it was observed that the LiCoO_2 particles were uniformly dispersed in the glassy Li_3BO_3 . In addition, it can be seen that the Li_3BO_3 film is formed at the interface with $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as the electrolyte. Also, no significant shape change was observed before and after the test. It is considered that the LiCoO_2 was uniformly dispersed, and the Li_3BO_3 was coated on the LiCoO_2 , thereby simultaneously reducing the stress, improving the electrical connectivity, and preventing the reaction of the constituent members. In addition, the criterion for generating micro damage due to thermal stress of Lange was developed and the criterion for generating damage due to chemical expansion was proposed. When the particle size was systematically changed, the same results as those obtained in the experiment could be obtained, and we succeeded in elucidating the performance and cycle durability improvement mechanism by making the nano size particle.

目次

1 章緒言	1
1.1 研究背景	1
1.2 酸化物型全固体電池と硫化物型全固体電池	1
1.3 薄膜型全固体電池とバルク型全固体電池	2
1.4 酸化物型全固体電池の正極複合構造と界面抵抗	3
1.5 バルク型酸化物全固体電池の機械的損傷と電気化学的劣化	4
1.6 本論文の概要と構成	7
参考文献	9
2 章全固体電池の作製方法の確立と LiCoO_2 正極の損傷挙動	11
2.1 はじめに	11
2.2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{r}_2\text{O}_{12}$ 固体電解質粒子の作製と評価	11
2.3 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{r}_2\text{O}_{12}$ 焼結体の作製と評価	11
2.4 Li_3BO_3 粒子の作製方法評価	13
2.5 LiCoO_2 粒子の作製方法と評価	14
2.6 粉碎による微小粒子の作製と粒子径の測定	15
2.7 LiCoO_2 正極の全固体電池の作製方法	15
2.8 LiCoO_2 正極の全固体電池の特性評価	16
2.9 LiCoO_2 正極の全固体電池の電気化学的特性と損傷挙動	17
2.10 結論	21
参考文献	22
3 章全固体電池構成材料間の界面接合条件の検討	23
3.1 はじめに	23
3.2 正極活物質・電解質材料間の熱的安定性の検証のための試験片作製と評価方法	24
3.3 正極活物質・電解質材料ならびに正極内部の電解質と固体電解質材料間の接合性	24
3.4 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3$ の組成比による抵抗と組織構造への影響	36
3.5 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90 : 10$ における焼成温度の影響	39
3.6 結論	41
参考文献	42
4 章マイクロ粒子複合体の充放電特性と損傷挙動	44
4.1 はじめに	44
4.2 マイクロ LiCoO_2 粒子を用いた複合正極電池の作製方法	46
4.3 マイクロ粒子における $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3$ 複合正極電池の試験方法	46
4.4 $7\ \mu\text{m}$ 粒子における $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ の電気化学的特性	47
4.5 $7\ \mu\text{m}$ 粒子における $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ の複合正極の損傷挙動	51
4.6 小型パンチ試験法による Li_3BO_3 の機械的特性測定	55
4.7 小型パンチ試験法による試験片の作製と実験方法	55

4.8	小型パンチ試験法の実験結果	56
4.9	ビッカースインデンテーション試験による試験片作製と試験方法	58
4.10	ビッカースインデンテーション試験の実験結果	59
4.11	7 μm 粒子における AE 測定の実験方法	59
4.12	7 μm 粒子における AE 測定の結果	60
4.13	1 μm 粒子における $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ の電気化学的特性	62
4.14	1 μm 粒子における $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ の複合正極の損傷挙動	65
4.15	結論	69
	参考文献	70
5	ナノ粒子複合体の充放電特性と損傷挙動	72
5.1	はじめに	72
5.2	ナノ粒子を使った正極複合体の有効性	72
5.3	ナノ粒子を使った全固体電池の分散性の影響	73
5.4	40 nm 粒子における LiCoO_2 と Li_3BO_3 の組成比	75
5.5	40nm 粒子における AE 測定	83
5.6	結論	85
	参考文献	86
6	正極複合体での機械的損傷の抑止と正極活物質の高充填化	87
6.1	はじめに	87
6.2	微小粒子化による損傷抑止とサイクル特性の改善	87
6.3	正極複合層における LiCoO_2 充填密度の改善	93
6.4	結論	97
	第7章 結言	99
	謝辞	102

1 章 緒言

1.1 研究背景

リチウムイオン二次電池は 1990 年第に実用化されて以来、携帯電話やノートパソコンなどの小型機器用の蓄電池として広く用いられてきた。近年では大型旅客機、電気自動車や再生可能エネルギーの普及に伴う、メガワット級の大規模蓄電設備などにも用いられるようになってきている。しかし従来のリチウムイオン電池は電解質に可燃性の有機電解液を使用することから、電池内部の温度上昇にともなう熱暴走を起こし、発火事故につながる恐れある。事実、ボーイング 787 の発火事件、相次ぐスマートフォンの発火事故やテスラ自動車など、多くの事故が起きている。これらの事故を背景に、リチウムイオン電池の安全性が以前よりも重要視されるようになってきている。そこで有機電解液を無機固体電解質に置き換えた全固体電池が注目されている。無機固体電解質は燃えにくく従来のリチウムイオン電池で生じる液漏れや電解液も蒸発による膨張といった問題も生じない。また現行のリチウムイオン電池は有機溶媒と炭素負極の副反応が起こり容量の減少が起きることが知られているが、全固体電池は Li イオンのみが反応に寄与することからであることからこのような問題が生じず、理論上は極めて長寿命が実現できるといわれている。また材料によっては従来の有機電解液では使用できなかった 5V 級正極、Li 金属や硫黄系正極などが使用可能となることから従来のリチウムイオン電池のエネルギー密度を数倍に引き上げることも可能である。また全固体電池は大規模化する際は、-数十℃から数百℃の環境下でも使用が可能であることから従来の電池で必要な冷却システムが不要であり、複数の電池を積層することで外装を簡略化することもできることから既存の電池の問題をすべて解決しうるといわれている。

1.2 酸化物型全固体電池と硫化物型全固体電池

現在、主に研究が行われている固体電解質として、硫化物型固体電解質と酸化物型固体電解質が存在する。酸化物型固体電解質は硫化物型固体電解質に比べ大気中でも比較的安定であり、作製過程において高度に露点環境を制御したグローブボックスを必要としない。また完全な不燃性材料であるため、万が一電池のショートなどが生じても理論上絶対に発火が行らないというメリットがある。代表的な材料として NASICON 構造を有する $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [1], [2] やペロブスカイト型の $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ [3], [4] やガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], などがあって高いイオン導電性を示す酸化物型固体電解質として広く知られている。これらの酸化物固体電解質は単体で高いイオン導電性を示すものの、その一方で粒子・粒子間の界面抵抗が大きいことから粉末のまま使用することが難しい。酸化物型固体電解質は通常、1000℃以上の高温環境下で焼成することで粒

子・粒子間の粒界抵抗を低減することが求められる。また粒界抵抗の問題以外にも $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ は還元電位 Li 基準で 2.5 V と 1.7 V と高く、エネルギー密度の高い Li 金属を中心とした金属負極が使用できないという問題もある。そのことから Li 金属負極の使用できる $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が近年では特に注目されている。

またこれらの酸化物型固体電解質以外にも、結晶性の Li_3PO_4 を窒素で置換した LIPON[13] は $2.4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ を示すほか、 Li_3PO_4 や Li_3BO_3 [14], [15] もアモルファス化することで $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ には及ばないまでも Li イオン導電性を示すことが知られている。しかしながら、これらの材料はイオン導電性が高くても $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と低いことから、単体でも用いる場合は電解質部の膜厚を薄くできる薄膜系の全固体電池で使用されている。

硫化物型固体電解質は酸化物型固体電解質よりもイオン導電性が優れることで知られている。特に東京工業大学の菅野らが発見した $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ は既存の有機電解液の 2 倍のイオン導電性をもち、急速充電などが可能であると報告されている。また硫化物の剛性が低いため、粒子が変形しやすく、焼成過程を経ずに圧力をかけるだけで十分に粒界抵抗が低減できることも知られている。

一方で硫化物型固体電解質はその反応性の高さから大気中の水分などと容易に反応し、硫化水素などの危険なガスを発することに加え、溶媒の蒸発などが生じない分有機電解液よりは可能性が引くものの比較的可燃性が高く、安全性に懸念があるとされている。

1.3 薄膜型全固体電池とバルク型全固体電池

全固体リチウムイオン電池には薄膜型とバルク型の二つに大別される。薄膜型全固体電池は Fig. 1.1 に示すように基板上に MOCVD 法やスパッタ法、PLD 法などを用いて薄膜を順に製膜することで作製される。薄膜型は緻密かつ平坦な膜が形成できる場合が多く、良好な接合性と薄膜化によって各部の抵抗を減らせることから理想的な電気特性を示す。一方で薄膜という性質上、大型化は難しい。特に現在の手法は半導体で主に用いられてきたスパッタ法や PLD 法を主体としていることから、薄膜を形成するためのスパッタターゲットも比較的高価であり、大容量化が難しい。薄膜型の全固体電池では非常に良好なサイクル特性を示すと報告されており、数千から数万サイクルの充放電が可能な電池で報告されている。一部ですでに実用化がなされており、従来のキャパシタの代替という形で利用が始まっている。

一方バルク型全固体電池は Fig. 1.1 に示すように各電極部に活物質粉末、電解質粉末や導電助剤などを混合した電極を用いる。薄膜型に比べ電極部の厚さを分厚くできることから大容量化に向いている。一方で粒子・粒子間の界面抵抗が電気特性を阻害することから、いかに良好な粒子間接合を形成するかが重要になる。硫化物型全固体電池の場合は比較的剛性が低いために応力付与によって良好な接合が形成できるが、酸化物型全固体電池の場合焼成ブ

プロセスが必要になる。そのため材料間の焼成下での反応性なども考慮する必要があるため、作製プロセスが複雑化するという問題も存在する。

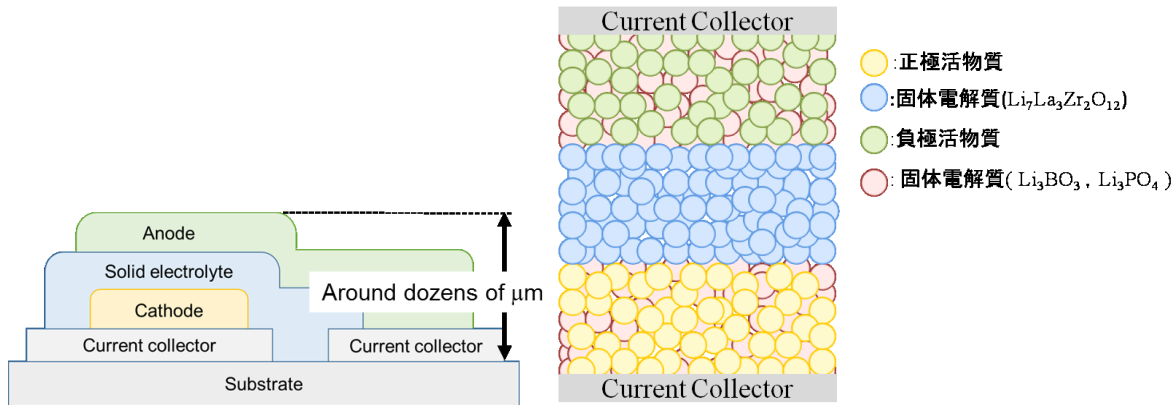


Fig. 1.1 Schematic illustration of bulk type all solid state battery and thin film type all solid state battery

1.4 酸化物型全固体電池の正極複合構造と界面抵抗

前項で述べたように酸化物型全固体電池は活物質や電解質を複合して焼成することが必要になる。焼成することで活物質粒子と電解質粒子を接合する必要があるが、 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ や $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などの粒子と焼成した場合、低温であれば粒子間が点接触で接合するのみであり、Li 伝導パスが減少するため界面抵抗が増加する。一方、高温で焼成を行うと活物質と電解質が反応してしまう。そのため、正極内で活物質粒子と電解質粒子を接合する場合、面接触でありながら反応しないという 2 つの要素を両立しなければならない。そこで近年用いられているのが、 Li_3PO_4 や Li_3BO_3 などである。これらの材料は比較的低温で熔融し、アモルファス構造をとることで Li イオン電導性を発現する。これらの材料を活物質材料に混合し、焼成することで正極粒子と電解質粒子間に面接触の Li 伝導パスを形成する。特に Li_3BO_3 は $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などに比べればイオン導電性が低いものの低温で熔融化する材料の中では比較的高いイオン導電性を有することから、バルク型全固体電池で近年用いられるようになりつつある。またこのような電解質ごとの性質の違いから、正極と負極を隔てる固体電解質には $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などの高いイオン導電性をもつ材料を用い、活物質と混合する電解質には Li_3PO_4 や Li_3BO_3 と使い分けられている。また活物質から Li イオンを脱離・挿入する際には Fig. 1.2 に示すように活物質に対し電子の伝導パスと Li イオンの伝導パスを形成する必要がある。一般的に Li イオンを伝導する固体電解質は電子絶縁性であることが多いことから、何らかの電子導電性材料を添加するなどして電子伝導パスと Li 伝導パスを共存す

ることが必要になる。このように、正極複合体の作製には材料の組み合わせや焼成温度などにより材料間の化学的安定性や粒子間の接合状態、それに伴う正極内部での Li イオン伝導性の変化などが起こることから材料ごとに最適な条件を模索することが必要である。

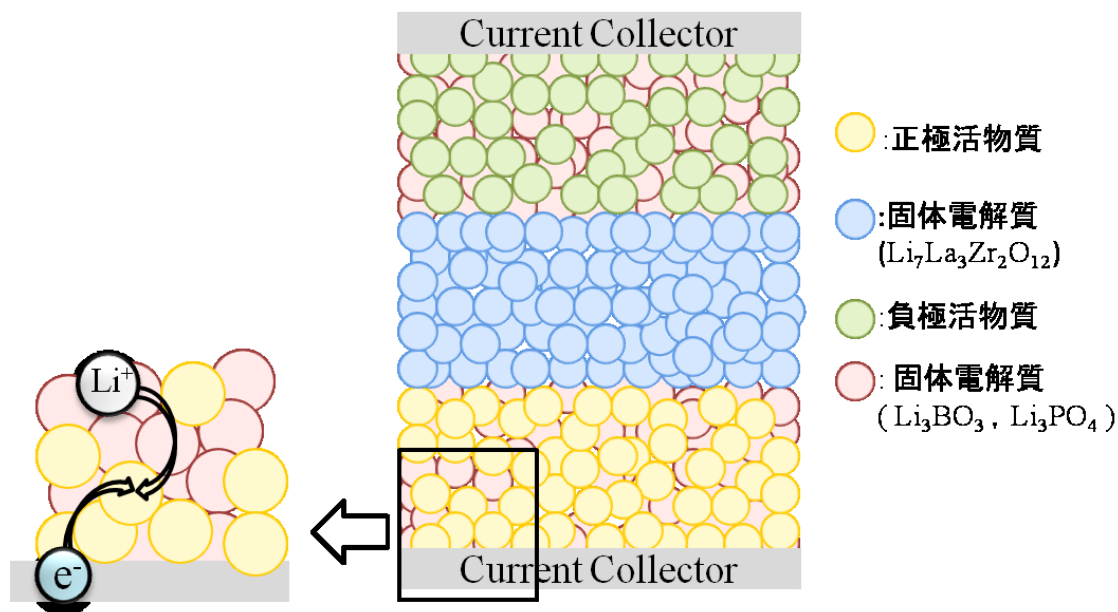


Fig. 1.2 Lithium ion and electron paths in all-solid-state batteries

1.5 バルク型酸化物全固体電池の機械的損傷と電気化学的劣化

先に述べたように、全固体電池は電極・電解質の副反応が起こらず安定であることから極めて長寿命の電池が作製できることを述べた。事実薄膜型全固体電池では数千サイクルの試験でも劣化しない電池の報告がなされている。酸化物全固体電池は正極・電解質界面が硫化物型全固体よりも化学的に安定であることから、特に長寿命が期待されるが、バルク型の場合、サイクル特性が悪く、数サイクルで容量が急激に減少してしまうことが報告されている。表に代表的な正極活物質である LiCoO_2 をつけた報告例を示した。 LiCoO_2 基準容量として 138 mAh/g の充放電容量を示すが、ほとんどの報告が初期充電時にも基準容量を出力できず、10 サイクル以内に容量の減少を招いていることがわかる。Liu ら報告[16]では充放電時に LiCoO_2 で生じる 2% の膨張・収縮により正極部と電解質界面ではく離が起きている可能性を示唆している。先に述べた通り酸化物型全固体電池では焼成プロセスにより、電池内部の粒子間の接合が適切になされていることが必要である。そのため正極複合層の接合状態が充放電サイクルによりいつ、どのように損傷を受けるかは今後全固体電池のサイクル特性を改善していく上で非常に重要な情報になりうるが、それらを検証した例はほとんどなく重要な課題である。

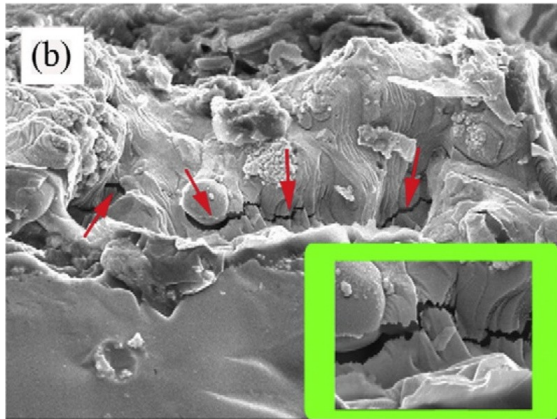


Fig. 1.3 Cathode damage by cycle test in all solid state batteries(ASSBs)

Table 1.1 Review of bulk type solid-state batteries

Author	Cathode	Cycles	Initial Charge Capacity (mAh/g)	Initial Discharge Capacity (mAh/g)	Last Charge Capacity (mAh/g)	Last Discharge Capacity (mAh/g)	Average particle size of Active material(μm)
Ohta et al., 2013 [14]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3$	5	100	85	88	85	5
Shoji et al., 2016	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3$	5	18	6.5	9	5.6	
Liu et al., 2016 [17]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3 + \text{ITO}$	1	108	69.6			
Okumura et al., 2016 [18]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$	5	120	93	40	28	9.4
Okumura et al., 2016 [18]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$	5	100	95	100	90	9.4
Okumura et al., 2016 [18]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$	20	60	58	60	50	9.4
Park et al., 2016 [19]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3$	10	80	67	56	55	
Liu et al., 2017 [16]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3 + \text{ITO}$	4	110	77.6	21	21	
Liu et al., 2017 [16]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3 + \text{ITO}$	20	68	57	48	48	
Hab et al., 2018 [20]	$\text{LiCoO}_2 @ \text{Li}_2\text{CO}_3$ + $\text{Li}_{2.3}\text{C}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ + $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} @ \text{Li}_2\text{CO}_3$	40	140	105	65	65	2
Okumura et al., 2017 [21]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$	5	133	118	105	100	9.4

1.6 本論文の概要と構成

本研究では、酸化物型のバルク型全固体リチウムイオン電池の実用化を目指して、正極複合体構造の最適条件の検討と充放電サイクル試験下での正極複合体内部での劣化原因を解明することでバルク型全固体電池の正極複合体における損傷条件を明らかにし、バルク型全固体電池の正極部の高性能化の指針を提案する。本研究の章構成は Fig. 1.4 に示した。具体的な戦略は以下のとおりである。

第 1 章では全固体リチウムイオン電池の取り巻く状況や、これまで報告されている既往の研究結果を整理した。また本研究の目的や戦略を示した。

第 2 章では全固体電池を構成する上で必要な $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ や Li_3BO_3 , LiCoO_2 粒子の合成を試みた。また、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ に関しては粉末の合成に加え、バルク体の作製方法についても検証を行った。 LiCoO_2 粒子については合成した粉末を機械的粉碎処理により粒子径の制御を行うことで、多様な粒子径の LiCoO_2 の作製を試みた。それに加え正極活物質と電解質材料のみで作製した基礎的なモデル全固体電池の作製を行いその特性と損傷挙動について評価した。

第 3 章では全固体電池の正極複合体ならびに電解質の構成材料間の焼成過程における化学的安定を検証するために各材料を 1 : 1 のモル比で混合し、 500°C から 900°C で焼成を行い、結晶構造解析を行った。また各粒子間の接合状態を検証するため、焼成したサンプルの SEM 観察を行った。さらに正極複合体である Li_3BO_3 , LiCoO_2 粒子の組成比による正極複合体の組成比の変化を検証することで正極複合体の最適な接合を行う組成比を検証した。

第 4 章ではマイクロオーダーの LiCoO_2 粒子をもちいて全固体電池の作製を行い、充放電サイクル試験を充放電前後の交流インピーダンス測定と断面観察を通して正極活物質と電解質の界面が脆弱部であり、そこで主体的に損傷が生じることを明らかにした。またその場環境下での AE 試験を併用して行うことで、その損傷が充電過程で主に生じることを明らかにした。

第 5 章では前章の結果をもとに、正極複合体にナノ粒子を活用することで正極内部での損傷の抑止を図った。ナノ粒子を活用することでマイクロオーダーの粒子を用いたときに比べ、 LiCoO_2 充填率を高めることができることに加え、サイクル特性の劇的な改善が行えた。またナノ粒子を活用する場合、マイクロオーダーで生じたような正極複合層内部損傷は観察されづらくなり、正極複合体と電解質界面の損傷へとシフトすることが明らかとなった。

6 章では 4 章、5 章の結果を踏まえ、正極複合体内部の損傷を抑止するために必要な条件と可能な限り正極部の LiCoO_2 充填率を高める方法を提示した。

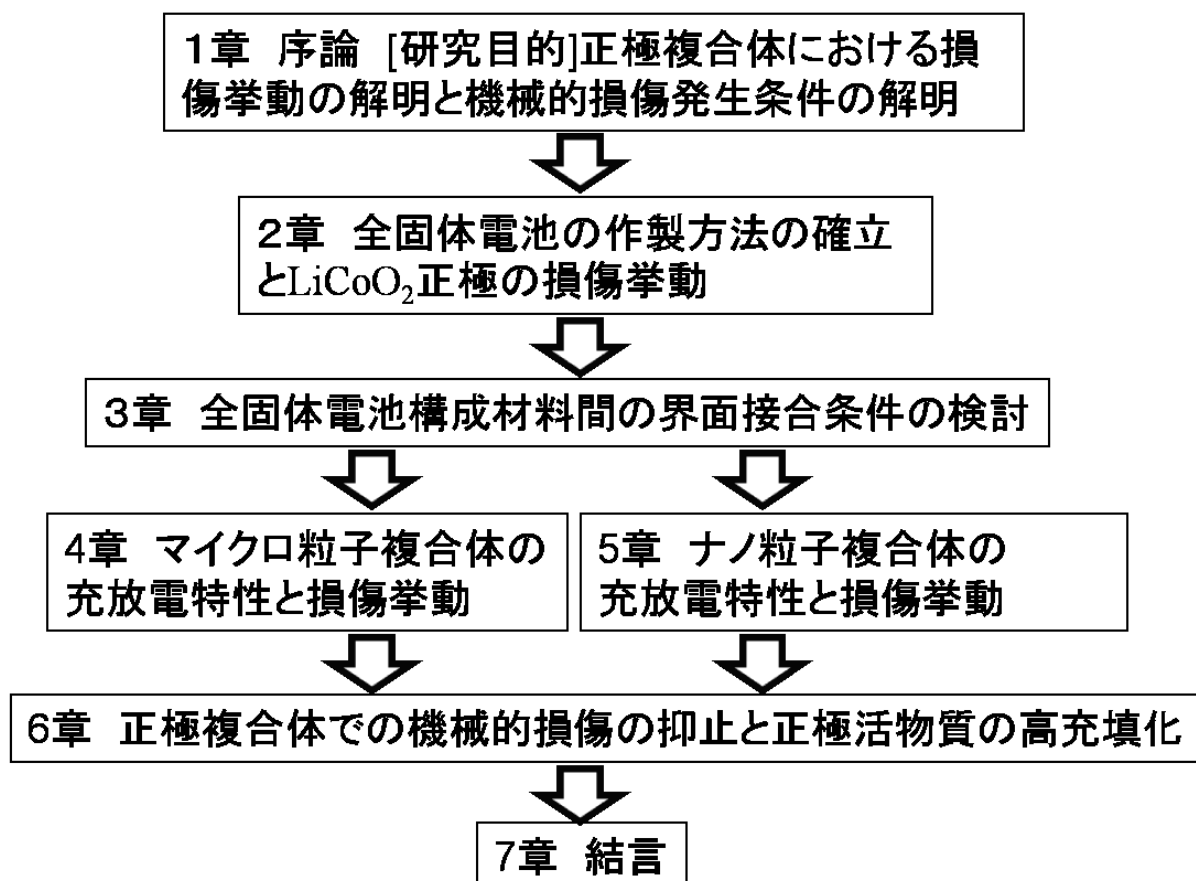


Fig. 1.4 Outline of this thesis

参考文献

- [1] M. Giarola, A. Sanson, F. Tietz, S. Pristat, E. Dashjav, D. Rettenwander, G. J. Redhammer, and G. Mariotto, "Structure and Vibrational Dynamics of NASICON-Type $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 7, pp. 3697–3706, 2017.
- [2] R. Kahlaoui, K. Arbi, I. Sobrados, R. Jimenez, J. Sanz, and R. Ternane, "Cation Miscibility and Lithium Mobility in NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Series: A Combined NMR and Impedance Study," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 3, pp. 1216–1224, 2017.
- [3] O. Bohnke, C. Bohnke, and J. L. Fourquet, "Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate," *Solid State Ionics*, vol. 91, no. 1–2, pp. 21–31, 1996.
- [4] M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma, and Y. Morii, "Crystal structure and diffusion path in the fast lithium-ion conductor $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 10, pp. 3491–3495, 2005.
- [5] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.
- [6] I. Kokal, M. Somer, P. H. L. Notten, and H. T. Hintzen, "Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-related type structure," *Solid State Ionics*, vol. 185, no. 1, pp. 42–46, 2011.
- [7] S. Kumazaki, Y. Iriyama, K. H. Kim, R. Murugan, K. Tanabe, K. Yamamoto, T. Hirayama, and Z. Ogumi, "High lithium ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by inclusion of both Al and Si," *Electrochem. Commun.*, vol. 13, no. 5, pp. 509–512, 2011.
- [8] S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka, "High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-X}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-X}\text{Nb}_X)\text{O}_{12}$ ($X = 0-2$)," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3342–3345, 2011.
- [9] N. Janani, S. Ramakumar, L. Dhivya, C. Deviannapoorani, K. Saranya, and R. Murugan, "Synthesis of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by modified sol-gel process," *Ionics (Kiel)*, vol. 17, no. 7, pp. 575–580, 2011.
- [10] Y. Jin and P. J. McGinn, "Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by a polymerized complex method," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8683–8687, 2011.
- [11] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, "Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 315–319, 2012.
- [12] A. Dumon, M. Huang, Y. Shen, and C.-W. Nan, "High Li ion conductivity in strontium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet," *Solid State Ionics*, vol. 243, pp. 36–41, 2013.
- [13] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, and F. X. Hart, "A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 2, pp. 524–532, 1997.
- [14] S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, and T. Asaoka, "All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen-printing," *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 53–56, Sep. 2013.

- [15] R. A. Jonson and P. J. McGinn, "Tape casting and sintering of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ with Li_3BO_3 additions," *Solid State Ionics*, vol. 323, no. May, pp. 49–55, 2018.
- [16] T. Liu, Y. Zhang, R. Chen, S. X. Zhao, Y. Lin, C. W. Nan, and Y. Shen, "Non-successive degradation in bulk-type all-solid-state lithium battery with rigid interfacial contact," *Electrochem. commun.*, vol. 79, pp. 1–4, 2017.
- [17] T. Liu, Y. Ren, Y. Shen, S. X. Zhao, Y. Lin, and C. W. Nan, "Achieving high capacity in bulk-type solid-state lithium ion battery based on $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ electrolyte: Interfacial resistance," *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 349–357, 2016.
- [18] T. Okumura, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, "All-solid-state lithium-ion battery using $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 248–252, 2016.
- [19] K. Park, B. C. Yu, J. W. Jung, Y. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Son, and J. B. Goodenough, "Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery: Interface between LiCoO_2 and Garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 21, pp. 8051–8059, 2016.
- [20] F. Han, J. Yue, C. Chen, N. Zhao, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Wang, X. Guo, and C. Wang, "Interphase Engineering Enabled All-Ceramic Lithium Battery," *Joule*, vol. 2, no. 3, pp. 497–508, 2018.
- [21] T. OKUMURA, T. TAKEUCHI, and KOBAYASHI Hironori, "Enhancement of lithium-ion conductivity for $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ by spark plasma sintering," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 125, no. 4, pp. 276–280, 2017.

2 章全固体電池の作製方法の確立と LiCoO_2 正極の損傷挙動

2.1 はじめに

全固体リチウムイオン電池の正極部は電解質焼成体に正極活物質や電解質を混合したスラリーを作製して塗布，焼成することで作製される．本件研究では LiCoO_2 と Li_3BO_3 を混合した全固体電池を作製し，その損傷挙動を解明することを目的とするが，複合正極を分析するためにモデル電池となる LiCoO_2 のみの正極の電池を作製した．正極活物質はスピネル構造の LiMn_2O_4 [1]，オリビン構造の LiFePO_4 [2]・[3]・[4]・[5]・[6]・[7]，Ni，Co と Mn を混合した NMC 系電池などがあるが，本研究では最も代表的な層状岩塩型構造である LiCoO_2 を採用し，全固体電池を作製することで LiCoO_2 での損傷挙動を評価した．

また LiCoO_2 粒子の微細化も検討した．正極部の作製においては LiCoO_2 の微細化によって反応界面を増大させ電池性能を向上させる試みが有機電解液を使用した電池でも行われている [8]．全固体電池においても，微細化による反応界面の増大と Li_3BO_3 などの電解質界面との接合界面の増大などにより，従来の電気化学的特性のみならず，機械的特性も改善できる可能性がある．過去の研究では LiCoO_2 ナノ粒子の作製方法として，水熱法，ゾルゲル法，共沈法や Li 過剰法 [9] などが挙げられているが，いずれにせよ極めて複雑なプロセスを必要とすることから，本研究では機械的粉碎処理による作製を目指した．

2.2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固体電解質粒子の作製と評価

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の粉末は以下の手順に従い合成した．原料として Li_2CO_3 (和光純薬株式会社) La_2O_3 (和光純薬株式会社 99.99%)， ZrO_2 (和光純薬株式会社)， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を Li_2CO_3 : La_2O_3 : ZrO_2 : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 3.85:1.5:2:0.3$ のモル比で混合し，遊星ボールミルを用いて 400 rpm，エタノール環境下で 12 時間湿式混合した． La_2O_3 は事前に 900 °C で 10 時間焼成することで形成している水酸化物などを取り除いた．混合したサンプルを 80 °C の乾燥炉内で一晩置き，エタノールを蒸発させたのち，4 時間で 800 °C まで昇温し，10 時間保持した後，1 時間で 900 °C まで昇温し，900 °C で 10 時間保持した．そののち 4 時間かけて降温を行った [10]．作製した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子は X 線回折 (XRD) (MAXima_X XRD-7000, 株式会社島津製作所) による結晶構造評価を行った．XRD は Cu-K α 線により管電圧 40 kV，管電流 30 mA，走査範囲 10° ~ 80°，走査速度 2 度/min の条件で測定した．Fig. 2.1 に作製した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粉末の XRD 測定結果を示す．

2.3 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 焼結体の作製と評価

作製した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子をふるいを用いて 53 μm 以下まで分級した．分級した粉末を $\phi 10$ mm のダイスを用いて 100 MPa で 1 分間の一軸圧縮を施したのち，静水圧プレスで 100 MPa で 5 分間プレスした．

プレスしたサンプルを母粉末である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で覆い，1180 °C の大気環境下で 36 時間焼結

した。プレスしたサンプルを母粉末で覆ったのは 1000 °C 以上の焼成を行うと表面付近の Li が飛んでいき結晶構造が変化してしまうためである。昇降温速度は 1 °C/min とした。Fig. 2.1 に作成した粉末並びに焼結体の XRD 測定の結果を示す。本研究で作製した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ サンプル並びに焼結体は当初目指していた通りのガーネット型の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の構造 (ICDD No.00-064-0141) に一致し、目的としていた電解質が完成した。焼成体の表面状態の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6610, 日本電子株式会社) を用いた。Fig. 2.2 に作製した焼成体の表面 SEM 像を示す。作製した焼成体は非常に空孔の無い緻密な焼成体が形成された。また作製したサンプルの相対密度は 98% 以上であることをアルキメデス法により確認している。

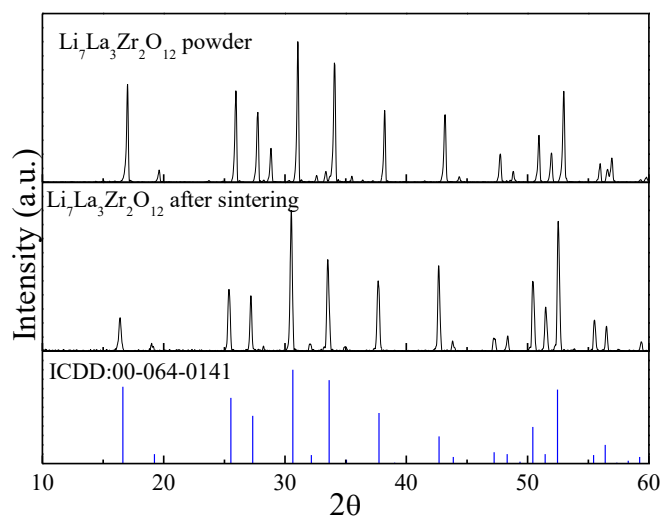


Fig. 2.1 XRD of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ powder and sintered.

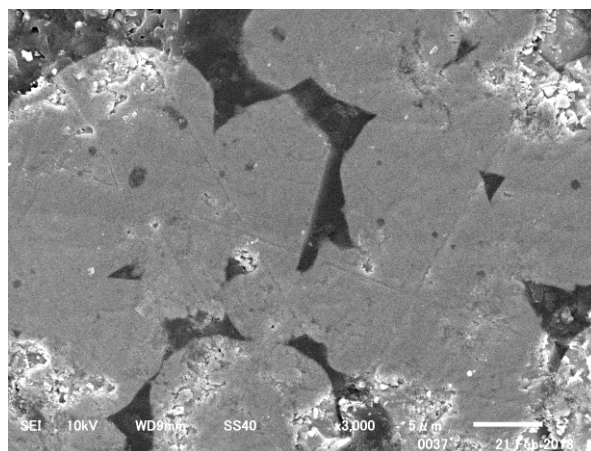


Fig. 2.2 Surface SEM image of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ sintered.



Fig. 2.3 Sintered $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ sample

2.4 Li_3BO_3 粒子の作製方法評価

Li_3BO_3 の粉末は以下の手順に従い合成した。原料として LiOH (和光純薬株式会社) (和光純薬株式会社 99.99%) と H_3BO_3 (和光純薬株式会社) を $\text{LiOH}:\text{H}_3\text{BO}_3 = 3:1$ のモル比で混合し、メノウのるつぼでよく混合した。混合した粒子を焼成炉を用いて 3 時間で 600°C まで昇温し、24 時間保持し、3 時間で室温まで降温を行った。Fig. 2.4 に作製した Li_3BO_3 粒子の XRD 測定結果を示す。XRD の測定条件は 2.2 項と同様である。本研究で作製した Li_3BO_3 粉末は当初目指していた Li_3BO_3 の構造 (ICDD No.01-070-2459) に全体の傾向は一致したものの、かなりブロードなピークが検出された。これはもともと Li_3BO_3 自身が比較的低温で溶融化し、アモルファス化しやすいためであると思われる。

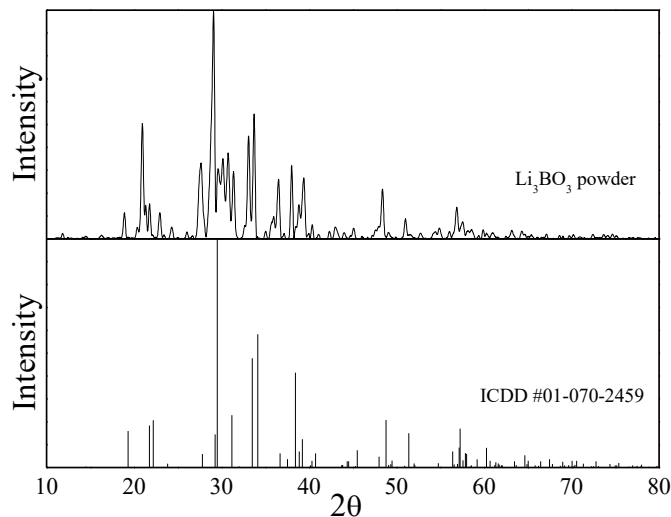


Fig. 2.4 XRD of the Li_3BO_3 powder.

2.5 LiCoO₂ 粒子の作製方法と評価

LiCoO₂ の作製方法には水熱法，ゾルゲル法や共沈法など様々な化学的手法も存在するが，本研究では最も基礎的な手法である固相反応法を用いて LiCoO₂ 粒子の作製を行った．LiCoO₂ の粉末は以下の手順に従い合成した．原料粉体として Li₂CO₃（和光純薬株式会社）Co₃O₄（和光純薬株式会社 99.7%）を Li/Co で 1.03 のモル比になるよう計量し，Fig. 2.5 に示すメノウの乳鉢のミキサーで 24 時間混合した．混合した粉末を 100 MPa で 5 分間静水圧プレスをした後，焼成を行った．焼成温度は 3 時間で 900 °C まで昇温し，3 時間保持したのち，3 時間で室温まで降温した．作製した焼成体はメノウの乳鉢で粉碎したのち、ステンレス製のふるい（株式会社野中理科器製作所）を用いて分級した．分級に用いたふるいは目開き 150 μm，106 μm，75 μm，53 μm，の順で分級した．作製した LiCoO₂ 粒子の XRD 測定結果を Fig. 2.6 に示す．XRD の測定条件は 2.2 項と同様である．本研究で作製した LiCoO₂ 粒子は当初目指していた通りの層状岩塩型の LiCoO₂ の構造（ICDD No.00-016-0427）に一致し，目的としていた正極活物質が完成した．



Fig. 2.5 Mixer and crusher for LiCoO₂.

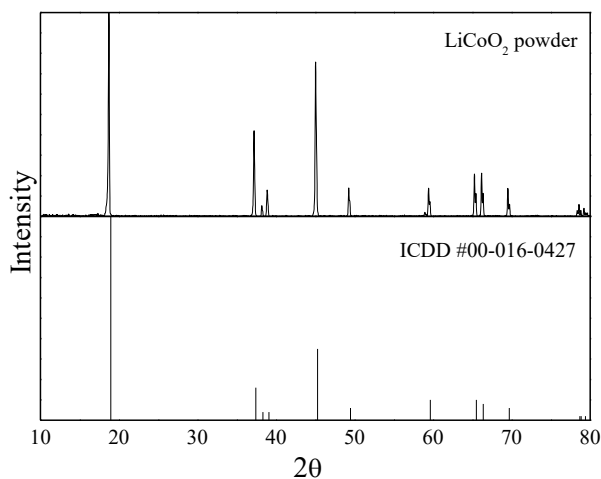


Fig. 2.6 XRD of the LiCoO₂ powder.

2.6 粉砕による微小粒子の作製と粒子径の測定

作製した LiCoO_2 粒子をメノウの乳鉢で混合、粉砕したのちステンレスふるいを用いて $53\ \mu\text{m}$ 以下に分級した。また分級したサンプルを、Labo-Mill (yamato scientific Co.,Ltd.) を用いて 3 時間ならびに 36 時間の混合粉砕を行った。作製したサンプルをレーザー回折法 (MASTERSIZER 3000, スペクトリス株式会社) を用いて粒度分布を計測した。Fig. 2.7 に作製したサンプルの粒度分布を示す。作製し、分級直後のサンプルは平均 $7\ \mu\text{m}$ 程度であったのに対し、3 時間粉砕することで $1\ \mu\text{m}$ 程度まで粒子径を小さくできた。さらに 36 時間粉砕することで、 $40\ \text{nm}$ 程度まで粒子径を小さくすることができた。

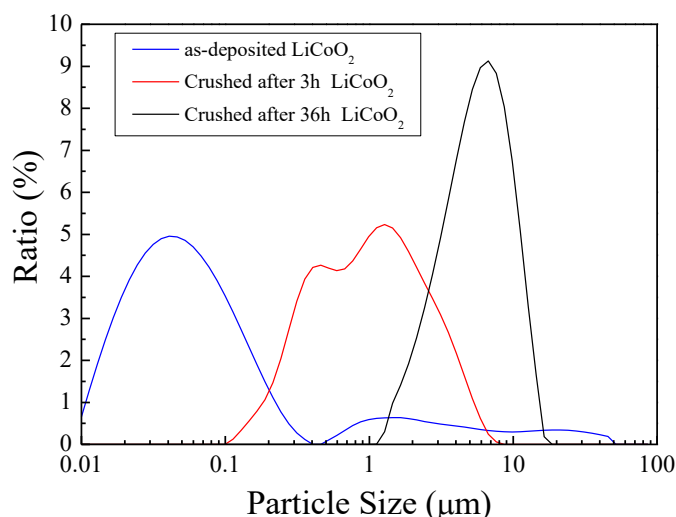


Fig. 2.7 Particle size distribution of pulverized LiCoO_2 particles.

2.7 LiCoO_2 正極の全固体電池の作製方法

合成された LiCoO_2 粉末を $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 焼成体上に焼結し、金属 Li を負極として電池を作製し、Fig. 2.9 に示す充放電試験用電池ホルダーに組み立て、充放電試験を行った。合成した正極活物質である LiCoO_2 とバインダーとしてポリフッ化ビニリデンを 95:5 wt.% の割合で軽量し、N-メチル-2-ピロリドンを加え、乳鉢で混練することで正極スラリーを作製した。これを打ち抜き気で $\phi 6\ \text{mm}$ 穴をあけたセロハンテープを電解質上に接着し、正極スラリーを電解質上に塗布し、 $80\ ^\circ\text{C}$ の乾燥炉で 2 時間以上乾燥させた。正極を塗布する前の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の質量と塗布後の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の質量を比較することで、作製した電池の理論容量を算出した。その後、正極上にイオンコーター (JFC-1500, 日本電子株式会社) を用いて $10\ \text{mA}$ で 7 分間金コートを実施することで集電体を作製した。また Li と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 電解質の界面整合を改善するために、負極

側にも同様に 10 mA で 1 分間金コートをした。作製したサンプルを Fig. 2.8 に示した。その後、作製したサンプルをアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で Li の接合を行った。Li の接合はφ8 mm 前後の Li 金属を圧着することで Li 金属の接合を行うことでハーフセルの作製を行った。

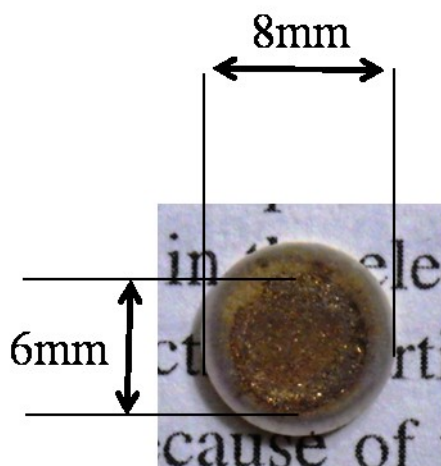


Fig. 2.8 Cathode fabricated on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with Au coating

2.8 LiCoO_2 正極の全固体電池の特性評価

作製したハーフセルを Fig. 2.9 に示す充放電試験用ホルダーに封入した。充放電試験用ホルダーは SUS304 製の上部ホルダーと下部ホルダーに分かれており、作製したハーフセルを正極部が下になるようにセルホルダーに導入した。Li 金属側には SUS304 製のスペーサーがおかれ、その上からばねで固定した。セルホルダーは PTFE 製のねじと O リングを介して絶縁されており、セルホルダー下部ホルダーが正極となり、上部ホルダーが負極となる。下部ホルダーには AE 測定用のウェーブガイドが取り付けられ、ウェーブガイドは AE センサにつながっており、正極内部で起きた損傷が、セル下部ホルダーを経由し、ウェーブガイドを経由して、AE センサで検出された。AE センサはプリアンプとメインアンプにつながっておりそれぞれで 40 dB, 100 倍ずつ増幅された。本研究サンプルの正極部は非常に小さいことから、発生する信号も非常に小さく、ノイズに紛れてしまうことが予想されるため、可能な限りノイズを低減させるために、メインアンプでは 20 kHz のハイパスフィルターと 500 kHz のローパスフィルターを使用した。

作製したセルの充放電試験は 80 °C の乾燥炉内で、定電流 (CC) モードにより行われた。 LiCoO_2 のみで正極を構成していることから、初期抵抗が非常に高く、IR シフトの影響が大きいことから C レートは 0.01 C と非常にゆっくりと充放電を行った。1C は基準容量を 1 h で放電する電流値と定義されており本研究における基準容量には 138 mAh/g を用いた。また本試験ではカットオフ電圧を充電時は 4.3 V、放電時は 3 V に設定し、80 °C の乾燥炉内で充放電サイクル試験

を行った。

充放電サイクル試験を行った後のサンプルはセルから回収し、Li を剥がし、樹脂埋めを行い断面研磨をして観察した。樹脂埋めにはエポキシ樹脂 (HERZOG 社) と変性脂環式ポリアミン (HERZOG 社) を 5 : 1 の割合で 1 分間手動で混合し、その後自転・公転ミキサー (あわとり 練太郎 AR-100, THINKY 社) 1 分間混合, 1 分間脱泡を行った。混合した樹脂をサンプルを固定したプラスチック容器に埋め込み, 1 晩置くことで硬化させた。樹脂埋めしたサンプルは研磨機 (STRUERS-S5629, 株式会社ストルアス) を用いて, #500, #1000, #2000, のエメリーペーパーで研磨した後, 3 μm のコロイダルシリカを用いて研磨した。断面研磨したサンプルはレーザー顕微鏡 (VK-X100, 株式会社キーエンス) を用いて観察した。

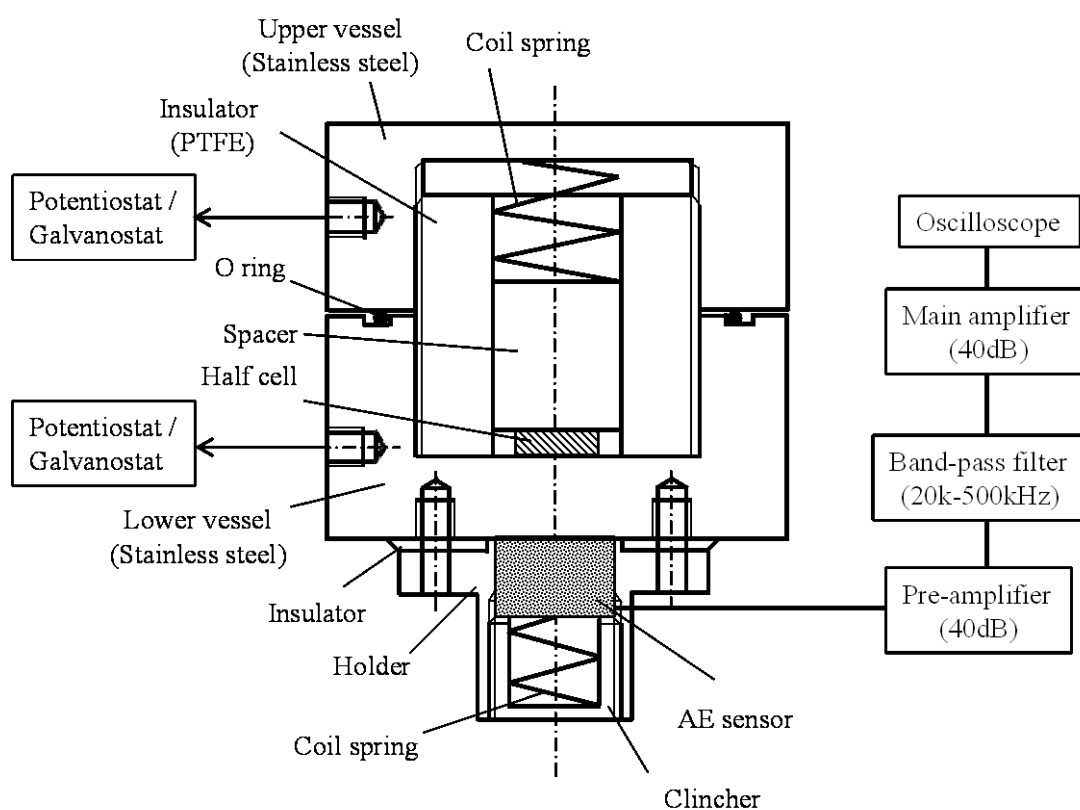


Fig. 2.9 The experimental apparatus used for electrochemical evaluation of ASSBs and in situ acoustic emission monitoring

2.9 LiCoO₂ 正極の全固体電池の電気化学的特性と損傷挙動

Fig. 2.11 に正極部が LiCoO₂ のみで構成された全固体電池の充放電曲線を, Fig. 2.10 にサイクル特性を示した。初期充電過程では 3.9 V 程度からプラトーが生じ, 放電時は 3.7 V 程度から放電が開始した。初期充電時の充電容量は 8.8 mAh/g と理論容量の 6 % 程度であり, 非常に少ない容量となった。また初期放電容量はさらに少なくなり, 3.5 mAh/g 程度だった。2 サイクル目の充電容量は 3.9 mAh/g と初期充電容量に比べて非常に小さくなった。その後 3 サイクル目

ではさらに充電容量，放電容量ともに減少していった。

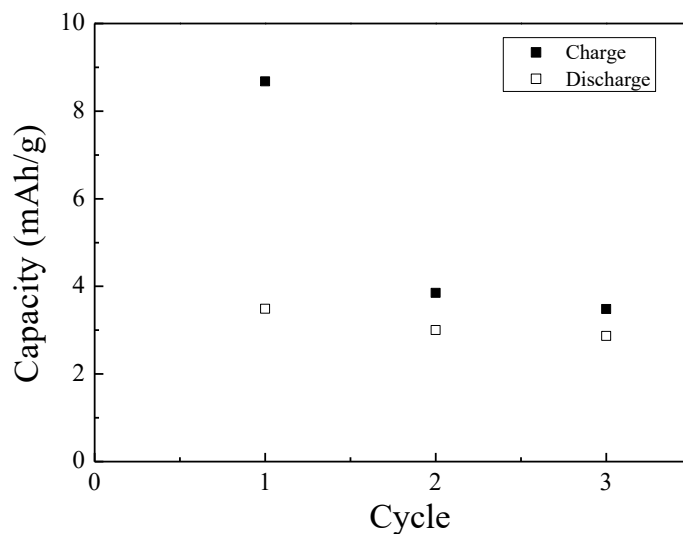


Fig. 2.10 Cycling performance of the Li/Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiCoO₂ cell at 0.01C

Fig. 2.10 に充放電サイクルと AE 信号発生数を示した。AE の発生時間をわかりやすくするために、横軸を時間、黒のラインで示される左の縦軸を電池電圧、AE 信号が発生した瞬間の電圧を赤のプロット点で示している。充電はおおむね 3.9 V から始まり、典型的な LiCoO₂ の充電曲線を示した。

本試験で発生した AE はほとんどが充電過程で生じることが分かった。特に初期充電時には総 AE 発生数の半数が検出されていることから初期充電時に最も損傷が進んだものとおもわれ、初期充電後に電池容量が急減したのもそのためであると思われる。本試験で得られた AE 信号数は 16 個と少なかったが、これは正極膜厚が 40 μm と薄く、また膜形状も半径 3 mm の円と非常に小さいサンプルであるために少なくなったものと思われる。今回得られた充電過程に AE が多く発生する傾向は複数回の試験において同様の傾向が確認されている。また AE の発生ならびに電池容量の減少の結果から亀裂の発生は初期充電容量と初期放電容量の乖離が非常に大きいことから初期充電時に生じたものである可能性が高く、この損傷により電池の全抵抗の増大が生じたものと思われる。

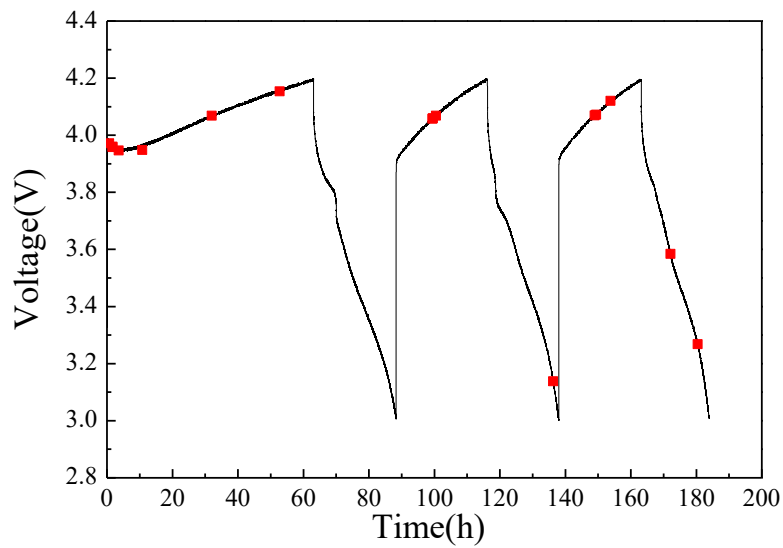


Fig. 2.11 Typical evolution of the AE number recorded during a charge/discharge cycle on the $\text{Li/Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ cell.

Fig. 2.12(Left)に本試験で生じた代表的な AE 信号を示す. 本試験で検出された AE 信号は急峻に立ち上がったのち, 緩やかに立ち下がるような傾向を見せた. Fig. 2.12(right)に Fig. 2.12(Left)の AE 信号の FFT 解析結果を示す. 周波数解析の結果, 今回検出された AE 信号は 220 kHz と 320 kHz 付近の周波数成分を多く含むことが分かった. 今回 LiCoO_2 の損傷時の AE 信号なりにびに FFT 解析結果が得られたことで, 今後全固体電池の損傷部位を解明する上で役に立つ可能性が高く非常に有用な結果である.

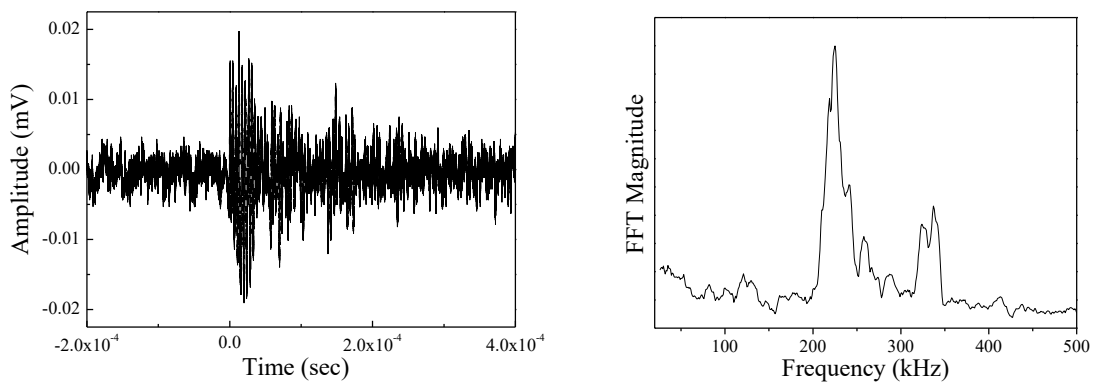


Fig. 2.12 Representative AE signal of the LiCoO_2 damage. (Left) Waveform (Right) FFT

Fig. 2.13 に充放電前後の交流インピーダンス試験の結果を示す。充電前の全抵抗が 20 k Ω だったのに対し充放電サイクル試験後は 175 k Ω と増加した。この全抵抗の増加が電池容量の減少の原因だと考えられる。

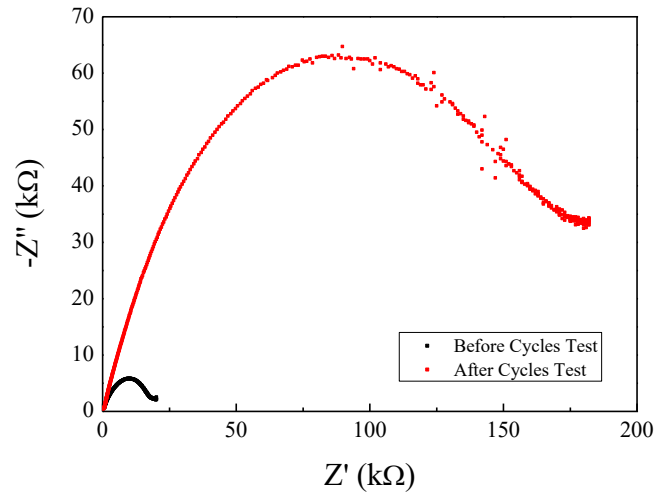


Fig. 2.13 Impedance spectra of Li/Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiCoO₂ cell at 80 °C during cycles.

Fig. 2.14 に 5 サイクルの充放電試験後のサンプルのレーザー顕微鏡観察結果を示す。この結果から充放電サイクル試験によって正極・電解質界面ではなく、正極内部で界面の方向に大きな亀裂が生じることが分かった。LiCoO₂ は充電時に 2%前後、膨張することが知られている。そのことから、LiCoO₂ が充電により膨張したことで膨張が起こりらない Li₇La₃Zr₂O₁₂ との界面で LiCoO₂ 側に圧縮応力がかかったことで座屈破壊が起きたものと思われる。この損傷が生じたために、Fig. 2.13 で観察された抵抗値の増加や Fig. 2.10 で生じた容量の減少が起きたものと思われる。

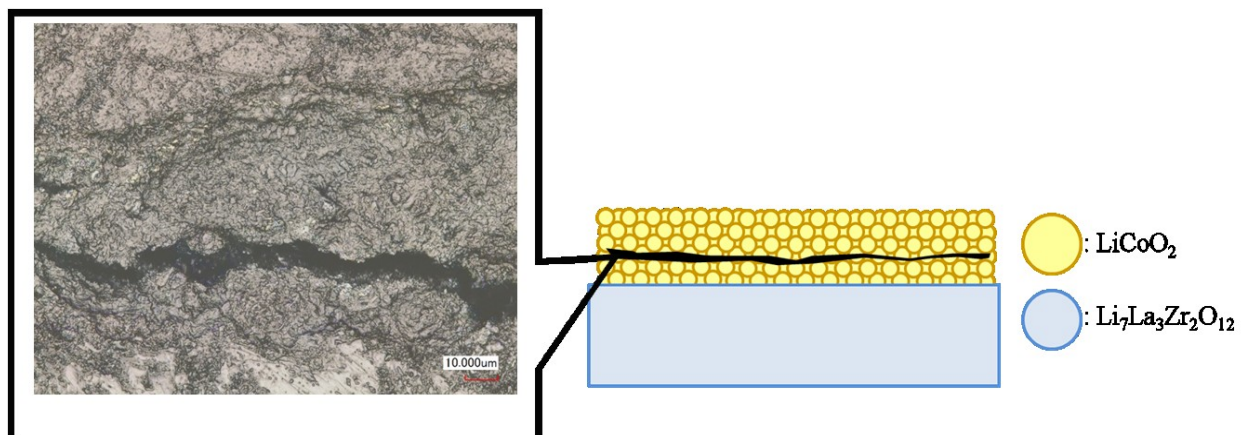


Fig. 2.14 Cross section laser microscope image of the cathode layer.

2.10 結論

- (1) 本研究では固相反応法により，全固体電池用いる LiCoO_2 , Li_3BO_3 , $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粉末ならびに焼成体の作製に成功した．作製した粉末および焼成体は全て既報のリファレンスパターンに同定した．
- (2) 合成した LiCoO_2 は機械式粉碎法により平均粒径 $7\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$, $40\ \text{nm}$ の3つの粒子に分類することができた．
- (3) LiCoO_2 のみを正極部として全固体電池を作製した．その初期充電容量は充電温度が 80°C ，C レートが 0.01C と非常に引くにも関わらず， $8.8\ \text{mAh/g}$ と基準容量の6%程度にとどまり，非常に充電容量が少なかった．
- (4) LiCoO_2 のみを正極部とした全固体電池は充放電サイクル試験により，正極内部で $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の面方向にはく離が生じることが分かった．また AE 測定の結果から，その損傷は LiCoO_2 が膨張する充電過程で生じている可能性が高いことが分かった．またその得られた AE 信号急峻に立ち上がり，緩やかに落ちていくような信号で， $220\ \text{kHz}$ と $320\ \text{kHz}$ にピークを持つことが分かった．

参考文献

- [1] X. Zhao, M. V. Reddy, H. Liu, S. Ramakrishna, G. V. S. Rao, and B. V. R. Chowdari, “Nano LiMn_2O_4 with spherical morphology synthesized by a molten salt method as cathodes for lithium ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 19, pp. 7462–7469, 2012.
- [2] S. X. Zhao, H. Ding, Y. C. Wang, B. H. Li, and C. W. Nan, “Improving rate performance of LiFePO_4 cathode materials by hybrid coating of nano- Li_3PO_4 and carbon,” *J. Alloys Compd.*, vol. 566, pp. 206–211, 2013.
- [3] C. M. Julien, A. Mauger, and K. Zaghib, “Surface effects on electrochemical properties of nano-sized LiFePO_4 ,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 27, pp. 9955–9968, 2011.
- [4] J. Wang and X. Sun, “Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5163–5185, 2012.
- [5] F. Gao, Z. Tang, and J. Xue, “Preparation and characterization of nano-particle LiFePO_4 and LiFePO_4/C by spray-drying and post-annealing method,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 4, pp. 1939–1944, 2007.
- [6] P. Bai, D. A. Cogswell, and M. Z. Bazant, “Suppression of phase separation in LiFePO_4 nanoparticles during battery discharge,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4890–4896, 2011.
- [7] A. Jaiswal, C. R. Horne, O. Chang, W. Zhang, W. Kong, E. Wang, T. Chern, and M. M. Doeff, “Nanoscale LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for High Rate Li-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 12, p. A1041, 2009.
- [8] K. H. Kim and K. B. Kim, “Ultrasound assisted synthesis of nano-sized lithium cobalt oxide,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 6, pp. 1019–1025, 2008.
- [9] 山木準一, 土井貴之, 岡田重人, “ LiCoO_2 ナノ粒子の合成とリチウム二次電池への応用展開,” *粉砕誌*, vol. 52, pp. 13–18, 2009.
- [10] R. J. Chen, M. Huang, W. Z. Huang, Y. Shen, Y. H. Lin, and C. W. Nan, “Effect of calcining and Al doping on structure and conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” *Solid State Ionics*, vol. 265, pp. 7–12, 2014.

3 章全固体電池構成材料間の界面接合条件の検討

3.1 はじめに

現在酸化物型全固体電池の研究はイオン導電性の高い電解質材料の開発に主眼を置いて研究がなされている。そのなかでも特に注目されているのが $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ である。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 単体で $4.6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ と従来の酸化物電解質の中で非常に高いイオン導電性を持ち[1]、また熱的・化学的にも安定であり、Li 金属の使用も可能であることから最も有望な固体電解質の一つとして注目差されている。現在多くの元素を添加することでそのイオン導電性を改善する試みがなされており、いくつかの材料においてイオン導電性の改善がなされている[2],[3],[4],[5],[6],[7],[8],[9],[10]。このように比較的高いイオン導電性を持つ固体電解質の研究が進んできたことで全固体電池の実用化が十分に実用可能となりつつある。しかしその一方で各電極部の検討については系統的な検証はあまり行われていない。負極部に関しては Li 金属に使用がエネルギー密度の観点からも非常に優れており、主にそちらが用いられている。一方、正極部に関しては、活物質や電解質の複合構造が必要になる上に、焼成過程を経ることから、最適条件を見出すことが難しく、系統的に検証がなされている例は非常に少ない。

正極部は正極活物質と固体電解質の複合構造で構成されるのが一般的である。しかしながら、正極部で混合する電解質と通常为正極・負極間を絶縁する目的で使用する電解質では必要とされる要素が異なる。通常の有機電解液を使用した電池の場合、正極内部の空隙やバインダー内を介して有機電解液が接触することで、イオン伝導パスが形成される。しかしながら全固体電池の場合、焼成過程で形成される粒子・粒子間の接合部のみが伝導パスとして機能することになる。そのため、正極活物質のみで正極部を構成すると、各粒子が硬質であるために粒子・粒子間の接合が点接触に近くなり、Li イオン伝導パスが少なくなる。そこで注目されているので Li_3BO_3 や Li_3PO_4 といった固体電解質である。これらの材料は $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ にくらべイオン導電性では大きく劣るものの比較的低温で熔融化するという特性を持っている[11]。この性質から正極内電解質は一度熔融化することで正極活物質と固体電解質を面接触で接合することで Li の伝導パスを増加させることができる。そのため Li_3PO_4 や Li_3BO_3 といった正極内電解質がどの程度の焼成温度で熔融化し Li 伝導パスを形成するかは非常に重要な情報である。

また一般的に用いる活物質である LiCoO_2 と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ は一定の温度領域で反応することが知られており[12]、正極内電解質はこの反応を抑止するためのバッファ相としても機能しうる。 $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 間の反応が 700°C 前後で起きる[13]ことや、 Li_3BO_3 単体が 700°C で融解する[11]ことが知られているものの、 $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ 間ならびに $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12} \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ 間の接合条件や化学的安定性についてのデータは少なく、正極複合体を作製する上での方針が明確に定まっていない。そこで本章では正極内電解質と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 、正極内電解質と LiCoO_2 を 1 : 1 mol.%で混合した粉末をプレスし、焼成したサンプルの観察を行うことで正極膜の作製する最

適条件を模索した。

3.2 正極活物質・電解質材料間の熱的安定性の検証のための試験片作製と評価方法

本研究では Table 3.1 に示した各材料を 50 μm 以下の粒子径になるよう篩を用いて分級した粉末を、1:1 mol.%の条件下で混合した。混合した粉末を 100 MPa で一軸プレスを行った後、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ および 900 $^{\circ}\text{C}$ で 12 時間保持したのち、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温を行った。各材料間の熱的安定性の評価には XRD 測定装置を用い、各材料間の接合の観察は SEM を用いて行った。また XRD 測定は残留応力や表面付近の不均質相の形成などの影響を取り除くため焼成したサンプルを乳鉢ですりつぶして粉末にしたサンプルを測定した。XRD 測定の測定条件は回折角度を 10 \sim 80 $^{\circ}$ 、サンプリング間隔 0.02 $^{\circ}$ 、スキャンスピードは 1 $^{\circ}/\text{min}$ で測定を行った。また線源は Cu-K α 線を用いて、管電圧 40 kV、管電流 30 mA で測定を行った。

3.3 正極活物質・電解質材料ならびに正極内部の電解質と固体電解質材料間の接合性

Fig. 3.1(a)~(e)に LiCoO₂ と Li₇La₃Zr₃O₁₂ を混合したサンプルの SEM 像を示す。正極活物質である LiCoO₂ と電解質である Li₇La₃Zr₃O₁₂ が反応すると、エネルギー密度が減少することに加え、抵抗層が形成されてしまうことから、可能な限り高温環境下でも反応しないことが望ましい。この図から 500 $^{\circ}\text{C}$ ならび、に 600 $^{\circ}\text{C}$ では LiCoO₂・Li₇La₃Zr₃O₁₂ 間で反応が起きておらず各粒子が独立していることがわかる。一方で 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上になると LiCoO₂ と Li₇La₃Zr₃O₁₂ が反応してしまっていることがわかる。この傾向はサンプルの色からも判別が可能であり、LiCoO₂ と Li₇La₃Zr₃O₁₂ を混合したサンプルは 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上で茶色がかった色に変化し、焼結温度が 800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ と上がるにつれて緑色へと変化していった。Fig. 3.2 に各温度域での XRD 測定結果を示す。XRD 測定の結果でも、700 $^{\circ}\text{C}$ から急激に LiCoO₂ と Li₇La₃Zr₃O₁₂ の反応物である La₂Li_{0.5}Co_{0.5}O₄ が形成されていることがわかる。600 $^{\circ}\text{C}$ 以下に温度領域でもわずかに La₂Li_{0.5}Co_{0.5}O₄ のピークが形成されているが、これは 12 時間と長時間焼成したことで生じたものと思われる。これらの結果から、LiCoO₂ と Li₇La₃Zr₃O₁₂ の 2 つの材料が接触した状態で、700 $^{\circ}\text{C}$ 以上の環境で、長時間焼結することは可能な限り避けるべきである。

LiCoO₂ と Li₃BO₃ を混合したサンプルの SEM 像を Fig. 3.3 に、LiCoO₂ と Li₃PO₄ を混合したサンプルの SEM 像を Fig. 3.4 に示す。Li₃BO₃、Li₃PO₄ どちらの材料でも、500 $^{\circ}\text{C}$ の環境下でも正極内電解質の溶融が進んでおらず、600 $^{\circ}\text{C}$ 以上になると正極内電解質の溶融化が進んでいる。この傾向はサンプル形状からみ見て取れ、LiCoO₂ と Li₃BO₃ 並びに Li₃PO₄ を混合したサンプルは 500 $^{\circ}\text{C}$ では Li₃BO₃、Li₃PO₄ 粒子の白色が見て取れたが、600 $^{\circ}\text{C}$ 以降になると全面が黒

くなり、白色の部分が確認できなくなった。 Li_3BO_3 や Li_3PO_4 は熔融することでアモルファス質になりやすいガラスに近い性質を持っていることから焼成を行ったことで Li_3BO_3 、 Li_3PO_4 が熔融して透明に近くなったことで色が確認できなくなったものと思われる。一方で Li_3BO_3 では900℃まで温度を上げると熔融化して全面を覆うのではなく単一粒子が複数つながったような形状に変化した。一見 LiCoO_2 と Li_3BO_3 が反応したように見えるが、Fig. 3.4のXRD測定の結果を見ると、どの温度においても LiCoO_2 以外の結晶のピークはほとんど検出されず、別の結晶を形成するような反応は起きていなかった。このことから、900℃という高温で焼成したことでより熔融化が進んだ Li_3BO_3 が空孔内を經由して流れ出た可能性が存在する。また、 LiCoO_2 と Li_3BO_3 の焼成時には500℃のときにそれ以外の温度にくらべピークが約1度広角にシフトしている。同様に LiCoO_2 と Li_3PO_4 の焼成時にも、500℃および900℃でピーク位置が1度ほど広角にシフトすることが観察された。低角側のピークのほうが既存の報告されている LiCoO_2 のピークに近いことから、低温での焼成で元素の拡散などが生じている可能性も存在する

これらの事実から LiCoO_2 と $\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ の接合には最低でも600℃以上が必要である。また温度を900℃以上に上げすぎることによって逆にLi伝導パスを潰してしまう可能性が存在する。

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ と Li_3BO_3 を混合したサンプルのSEM像をFig. 3.7に、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ と Li_3PO_4 を混合したサンプルのSEM像をFig. 3.9に示す。 $\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ ともに500℃、600℃では粒子・粒子間の接合がほとんど行われておらず、700℃以上で $\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ の熔融化に伴うLi伝導パスの形成が起きた。

こちらでは Li_3PO_4 の900℃での焼成において先ほどの Li_3BO_3 のように、熔融化して全面を覆うのではなく単一粒子が複数つながったような形状に変化した。このことから、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ を接合する場合においても900℃という高温で焼成することはLi伝導パスを減少させる可能性が存在する。Fig. 3.8, Fig. 3.10に示した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ と Li_3BO_3 を混合したサンプルおよび $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ と Li_3PO_4 を混合したサンプルのXRD測定の結果でも基本的にほとんどのピークが $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ のピークであり不純物は確認されないものの、700℃以降からは $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ を Li_3BO_3 が覆うためか配向性に変化が出ている。

これらの結果をまとめると、正極活物質である LiCoO_2 と正極内電解質である $\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ は600℃で焼成することでLi伝導パスが形成可能であるものの、それらの正極部を電解質である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ に接合するためには700℃あるいは800℃の温度条件で焼成することが必要である。しかしながら、700℃以上の温度で焼成を行い $\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ によるLi伝導パスの形成を行うと、 LiCoO_2 と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ が反応してしまうという問題が起きる。そのため、全固

体リチウムイオン電池の正極部を作製する際には比較的短時間の焼成が望ましいと思われる。

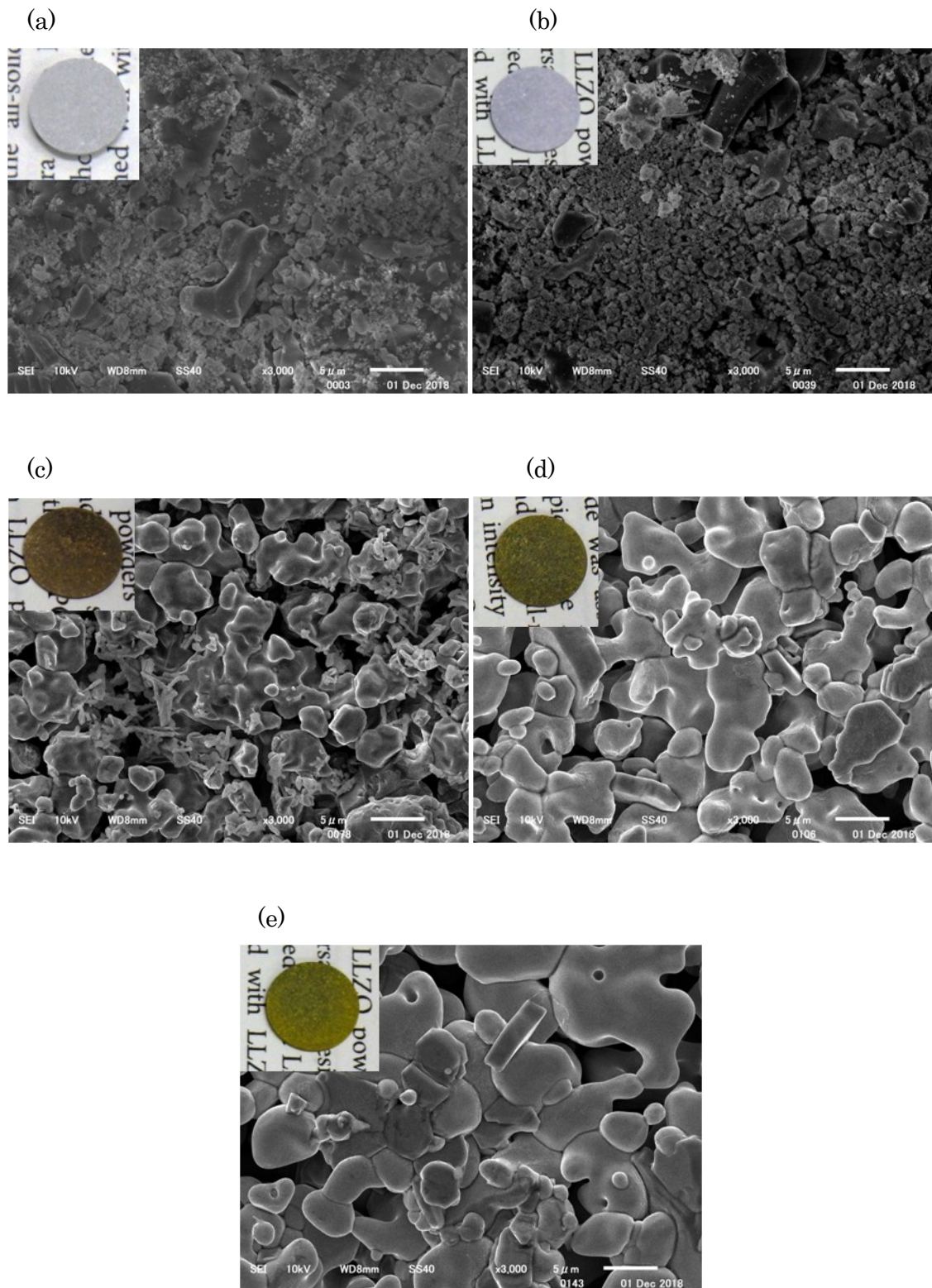


Fig. 3.1 SEM image of $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ composited surface after sintering at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C

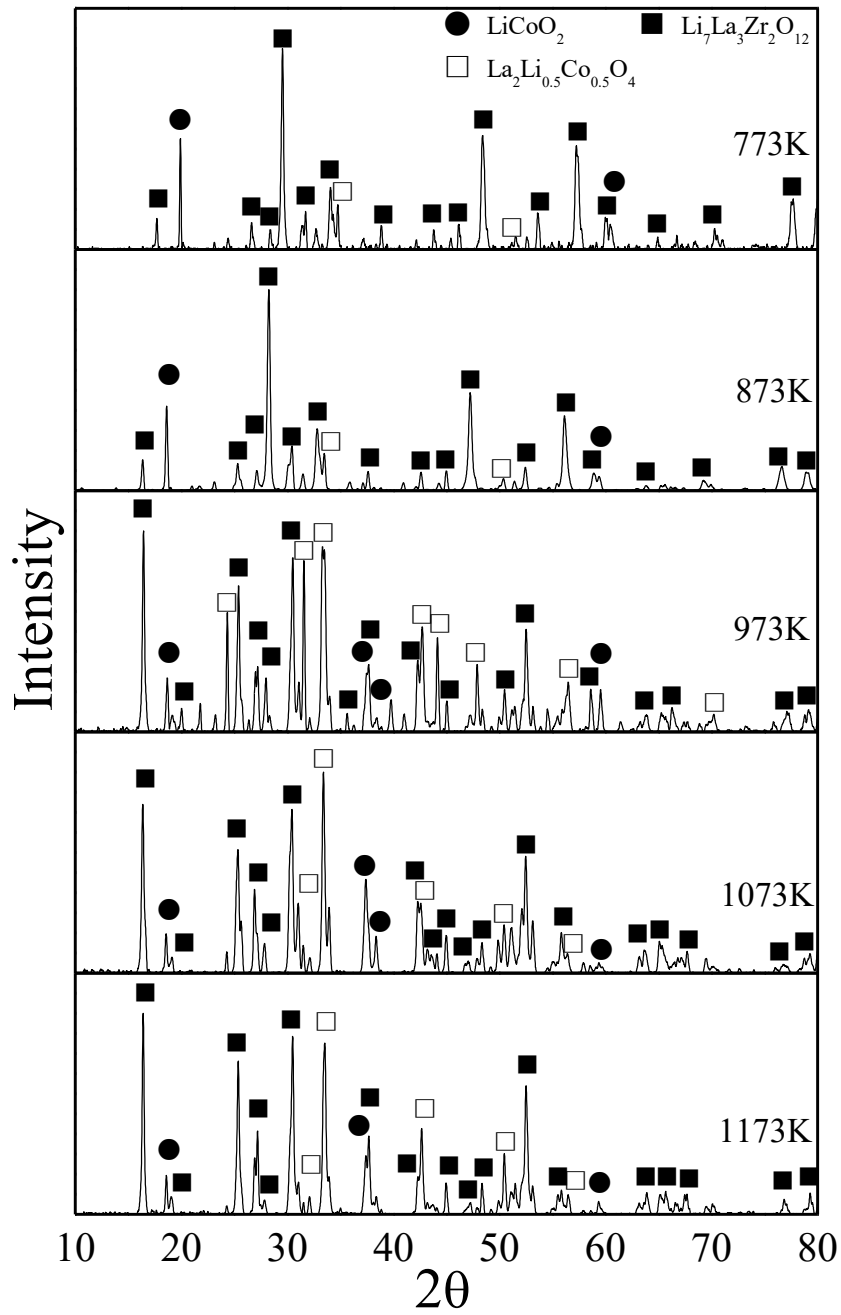


Fig. 3.2 XRD patterns of $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ composited

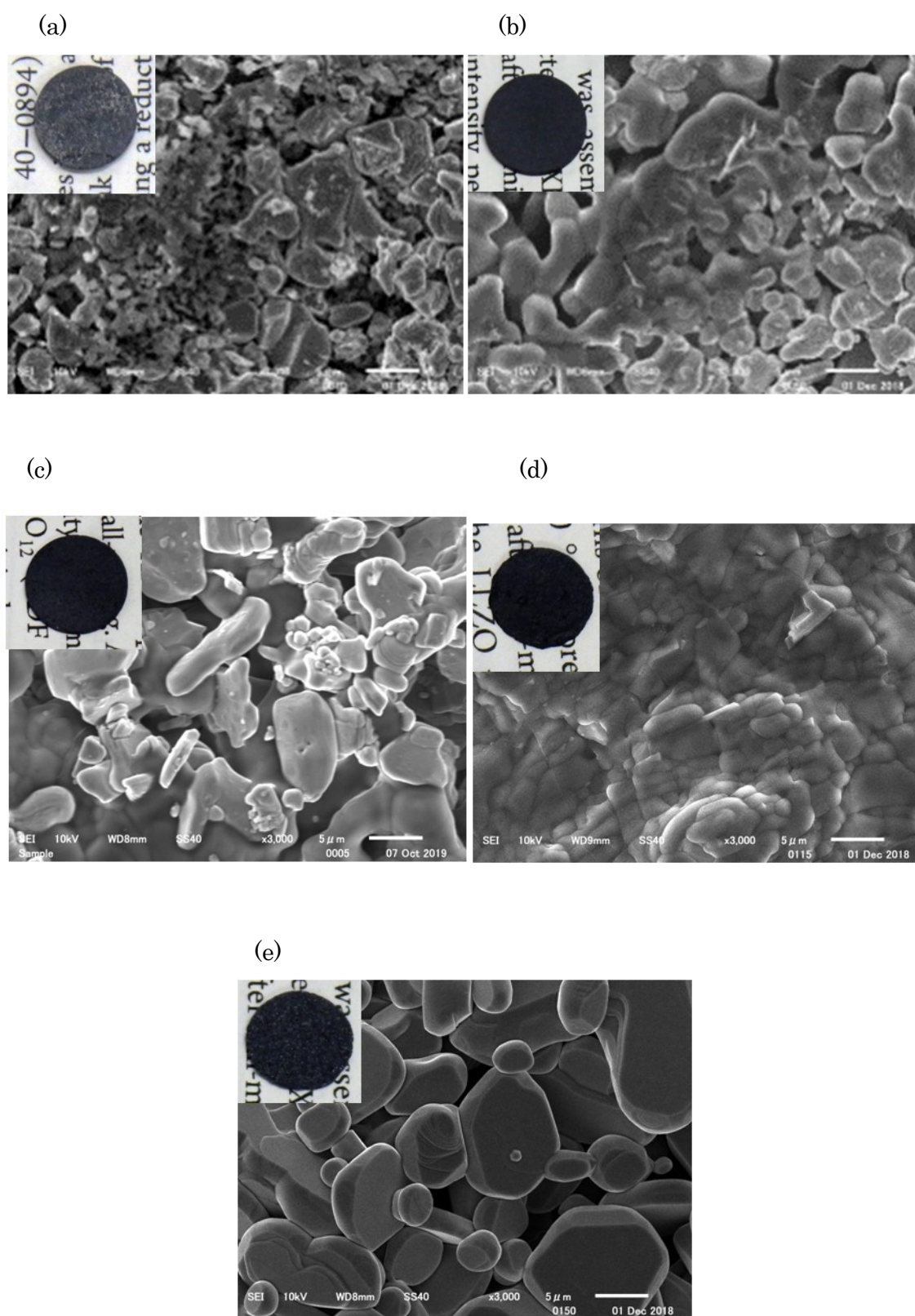


Fig. 3.3 SEM image of $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{BO}_3$ composited surface after sintering at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C

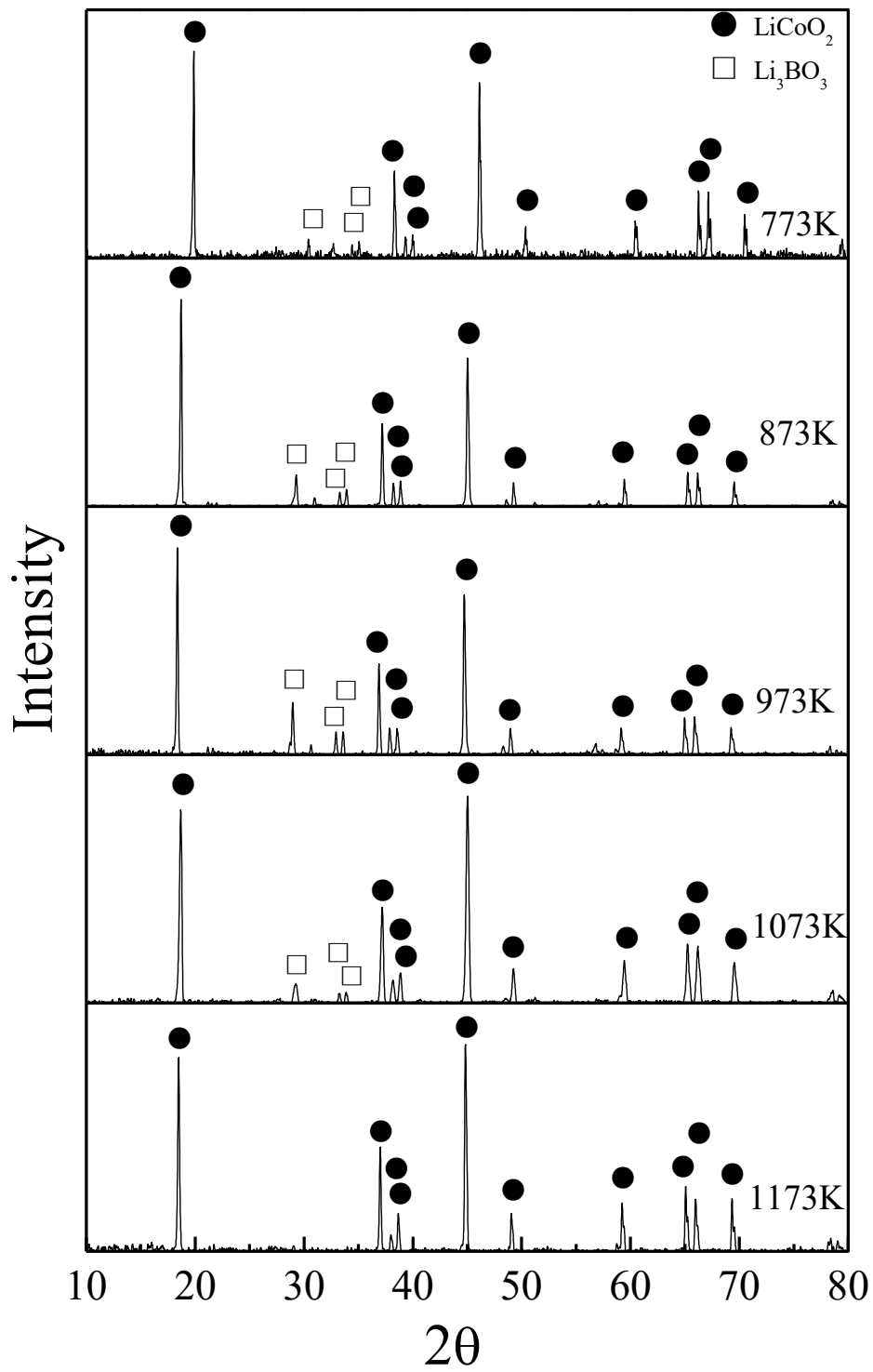


Fig. 3.4 XRD patterns of LiCoO₂/ Li₃BO₃ composited

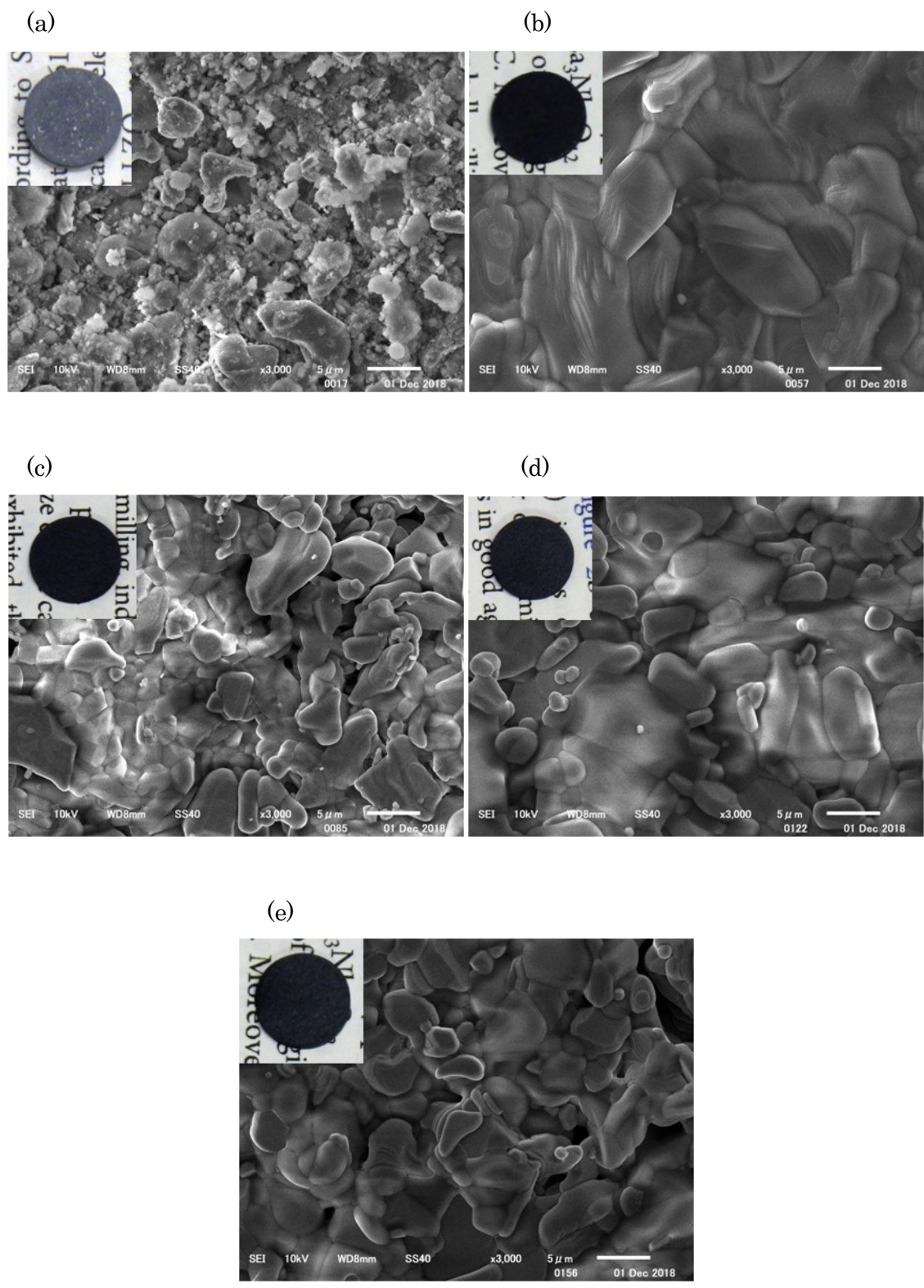


Fig. 3.5 SEM image of LiCoO₂/Li₃PO₄ composited surface after sintering at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C

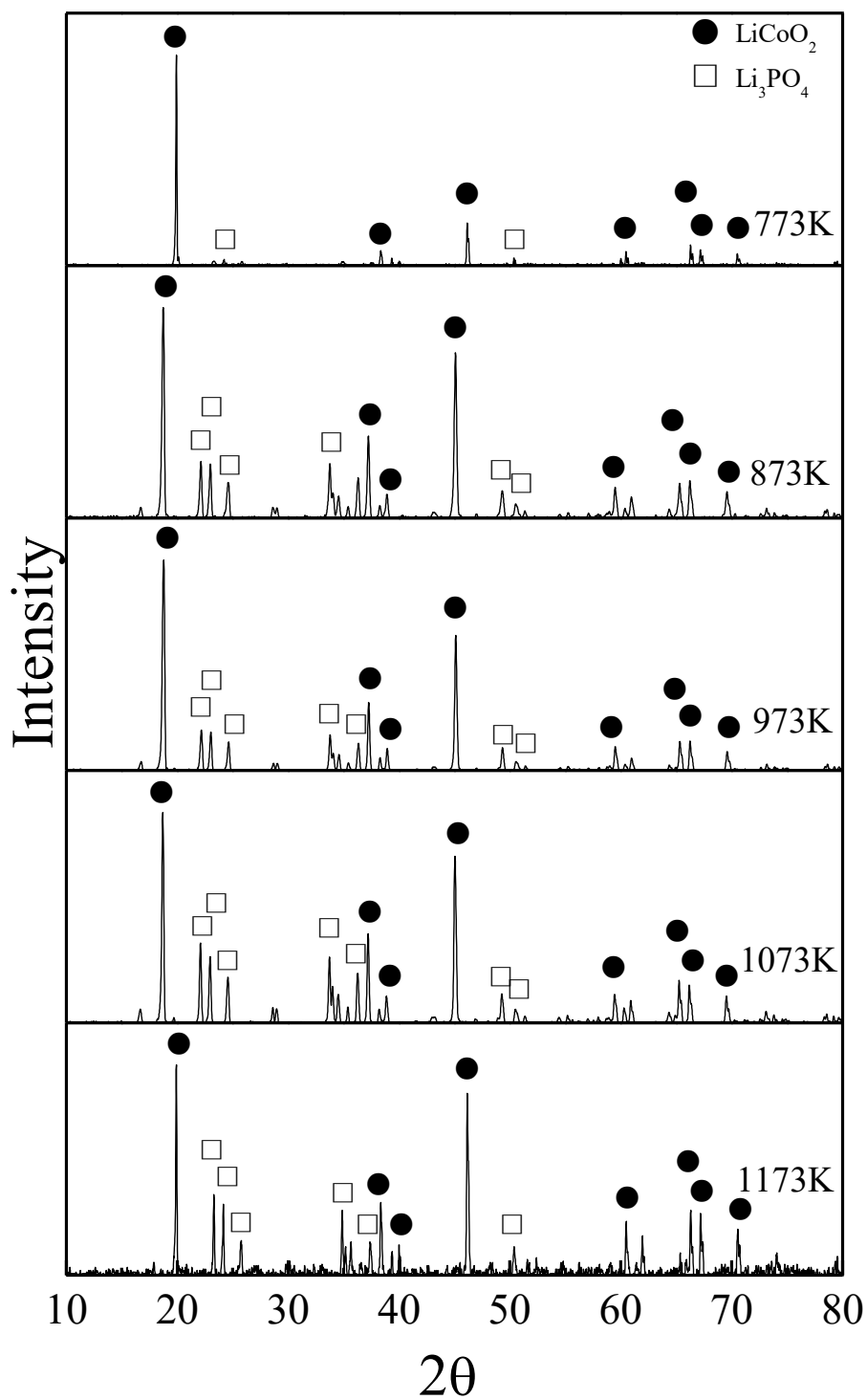


Fig. 3.6 XRD patterns of LiCoO₂/ Li₃PO₄ composited

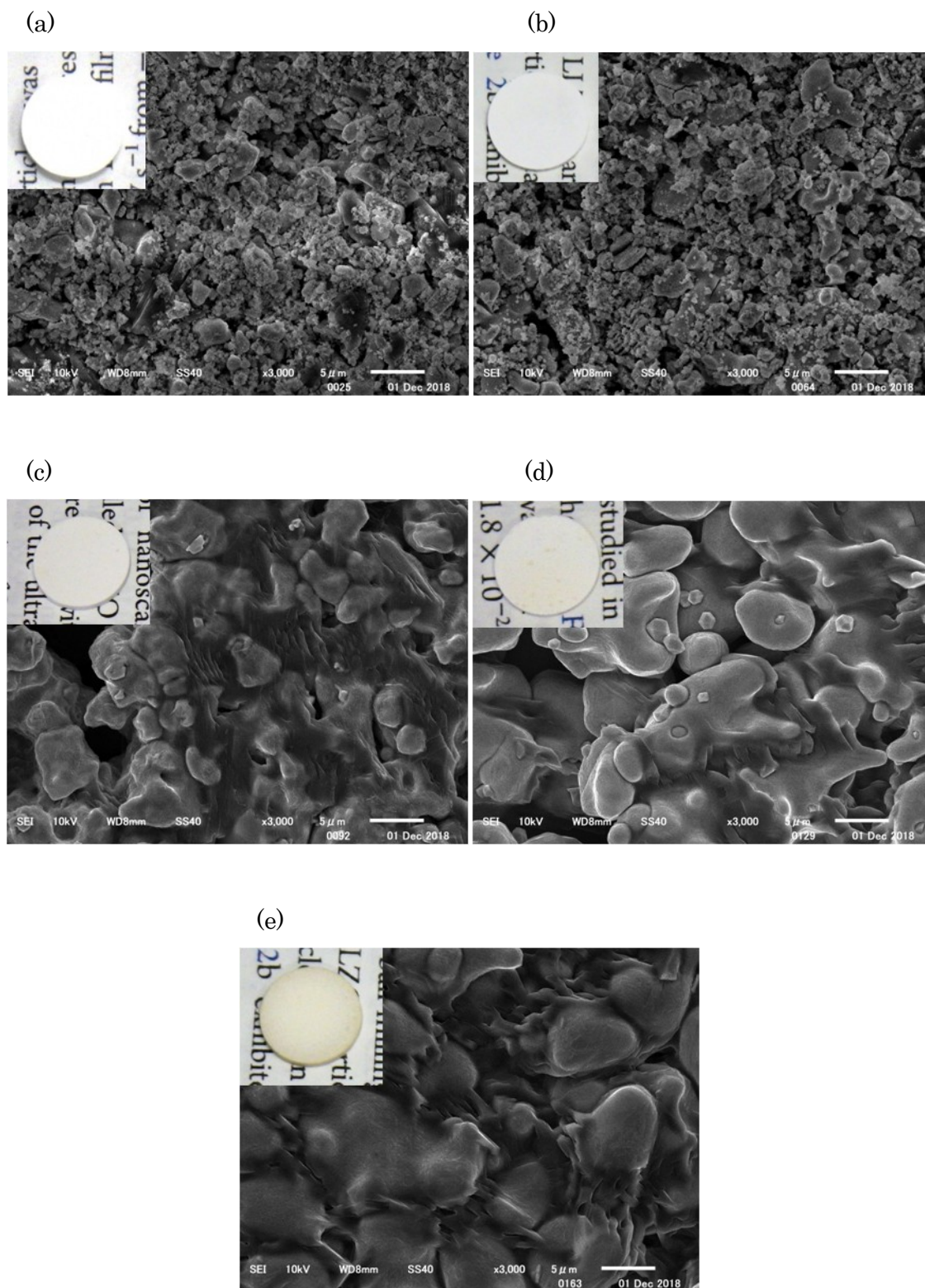


Fig. 3.7 SEM image of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12} / \text{Li}_3\text{BO}_3$ composited surface after sintering at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C

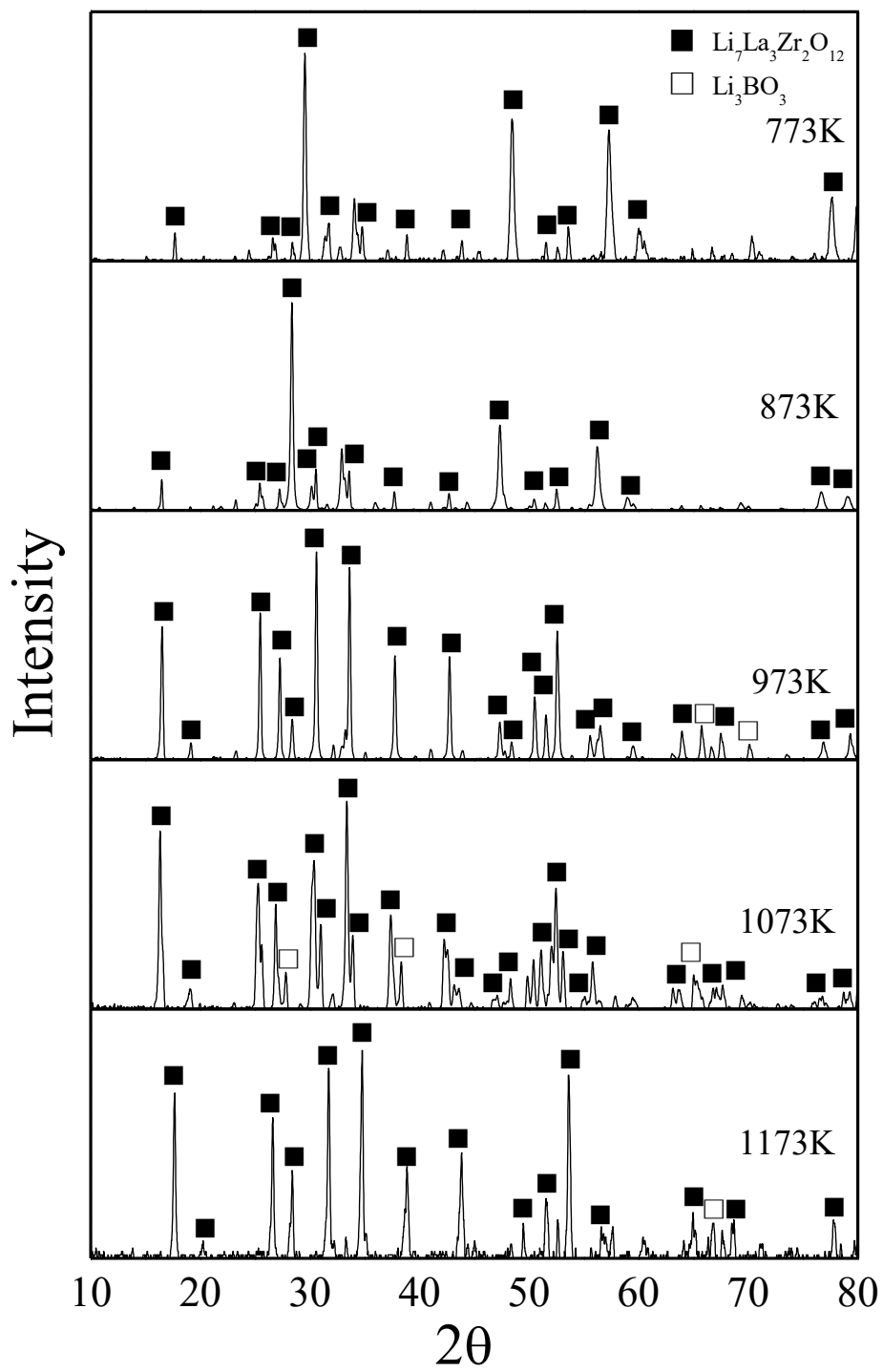


Fig. 3.8 XRD patterns of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ / Li_3BO_3 composited

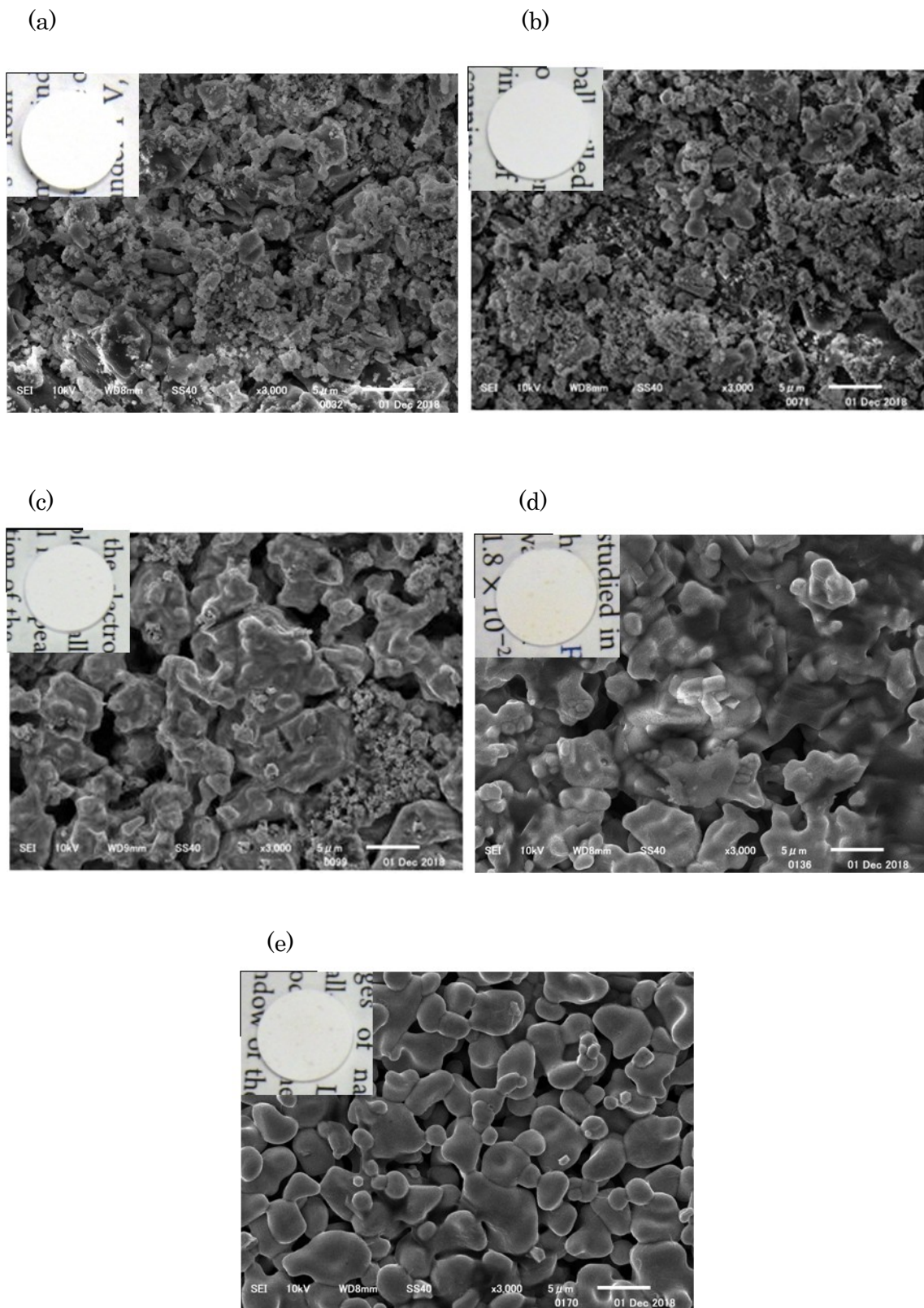


Fig. 3.9 SEM image of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12} / \text{Li}_3\text{PO}_4$ composited surface after sintering at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C

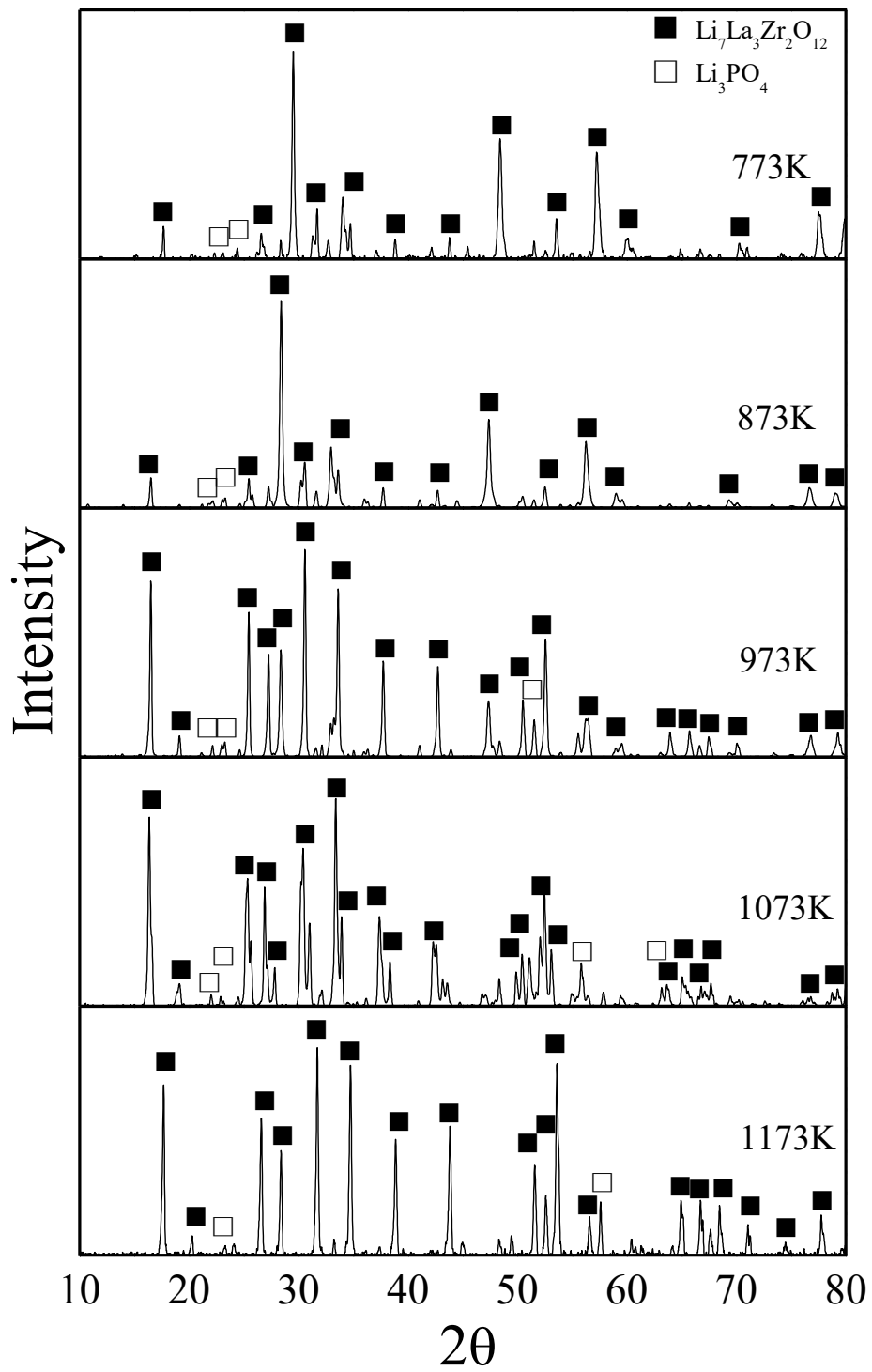


Fig. 3.10 XRD patterns of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ / Li_3PO_4 composited

3.4 LiCoO₂ : Li₃BO₃の組成比による抵抗と組織構造への影響

前項で正極内電解質である Li₃BO₃ や Li₃PO₄ の溶融化の条件や各温度域での化学的安定性について検証した。前項では化学的安定性の検証を主目的としたために、それぞれの材料を 1:1 mol%の割合で混合していた。しかしながら正極内部に限定して考えると、Li₃BO₃や Li₃PO₄ といった正極内電解質は溶融化することで Li イオンを伝導するパスを形成してくれるものの、それ単体は電子伝導性の観点では絶縁材料であるがゆえに LiCoO₂ などへの正極活物質への電子の授受を阻害する可能性があり、結果として混合比によっては電池の性能を低下させる要因になりうる。そこで最もよく用いられる正極内電解質である Li₃BO₃ を用いて LiCoO₂ と Li₃BO₃ の組成比の変化による抵抗と組織構造の変化を LiCoO₂: Li₃BO₃ = 0:100, 50:50, 70:30, 90:10, 95:5 wt.%の 5つの条件で検証した。また焼成プロセスは 700 °Cで可能な限り短い時間のほうが良いという前項での結果を踏まえて 700°Cで 10 °C/min で昇温し、1 時間保持したのち、10 °C/min で降温した。

LiCoO₂ が 100 wt.%のサンプルは 700 °Cでは焼成が行えなかったため実施しなかった。また Li₃BO₃ が 100 wt.%のサンプルは正極としては機能しないものの、Li₃BO₃ の溶融化の挙動を観察する上で有用であるため実施した。

Fig. 3.11 に各組成比のサンプルの 100 °C下における交流インピーダンス試験の結果を、Fig. 3.12 に 150°C下における交流インピーダンス試験の結果を示す。100 °C, 150 °Cともに全抵抗では LiCoO₂: Li₃BO₃ = 90:10 wt.%のサンプルが最も低かった。その次に 100 °C環境下では LiCoO₂: Li₃BO₃ = 95:5, 70:30 wt.%の二つのサンプルが同程度に全抵抗が低かった。しかしながら 150°C環境下では LiCoO₂: Li₃BO₃ = 70:30 wt.%のサンプルのほうが LiCoO₂: Li₃BO₃= 95:5 のサンプルよりも全抵抗が低かった。これは温度の上昇により、格子振動によりイオン電導性は改善するのに対し自由電子の移動は阻害されることから LiCoO₂: Li₃BO₃= 70:30 wt.%のサンプルのほうが抵抗が低下したものと思われる。

Fig. 3.13(a)に Li₃BO₃ が 100 wt.%のサンプルの破断面の SEM 像を示した。Li₃BO₃ が 100 wt.%の場合、結晶粒子の粒界がほとんど存在しなくなり、非晶質な組織構造になっていることがわかる。このことから Li₃BO₃ が 700 °Cで十分に溶融していることがわかる。Fig. 3.13(b)に示すように、LiCoO₂: Li₃BO₃ = 50:50 wt.%になると、LiCoO₂粒子も各所で確認できるものの Li₃BO₃の領域が非常に多く支配的であることがわかる。Li₃BO₃単体の Li イオン導電性はそれほど高くないことから、Fig. 3.12 における全抵抗が非常に大きくなったものと思われる。Fig. 3.13(c)の LiCoO₂: Li₃BO₃= 70:30 wt.%のサンプルでは各所に Li₃BO₃により構成された非晶質領域も各所に点在するものの、正極活物質が確認されるようになった。Fig. 3.13(d)の LiCoO₂: Li₃BO₃= 90:10 wt.%になると Li₃BO₃ が 100%の時に見られたような非晶質な組織構造はほとんど

ど観察されなくなり、大半が LiCoO_2 で構成されていることがわかる。しかしながら各粒子間を見るとほとんどの粒子・粒子間が接合されていることがわかる。 LiCoO_2 単体ではよほど粒子径が小さくない限りは、 700°C では粒成長は生じないことから、 Li_3BO_3 が適切に熔融し、粒子間を埋めていることがわかる。

一方で Fig. 3.13(e) の LiCoO_2 : $\text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.% 粒子で構成されたサンプルを見ると LiCoO_2 : $\text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.% のサンプルに比べ、ある程度は粒子・粒子間の接合こそされているものの、空隙も大きくなり Li の伝導パスが減少していることも観察される。

このことから正極活物質である LiCoO_2 の周囲を薄く覆いつつも、 Li イオンの電導パスを広くとれる LiCoO_2 : $\text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.% の性能が最もよかったものと思われる。

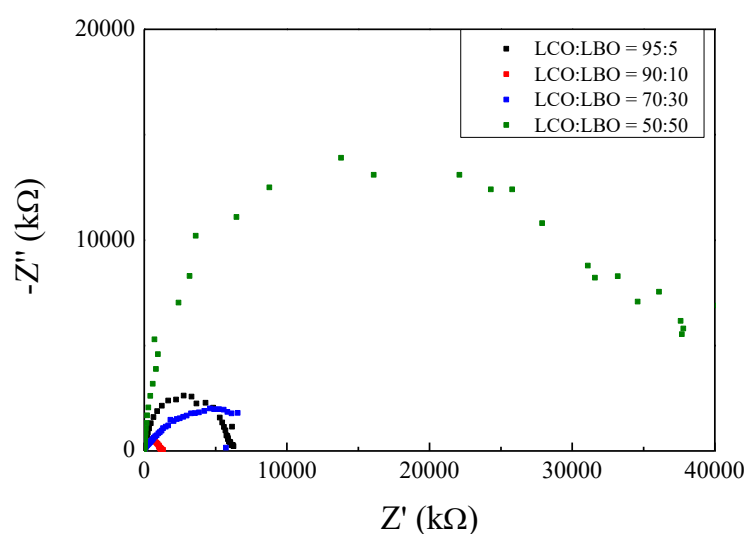


Fig. 3.11 Impedance spectroscopy LiCoO_2 and Li_3BO_3 composited at 100°C .

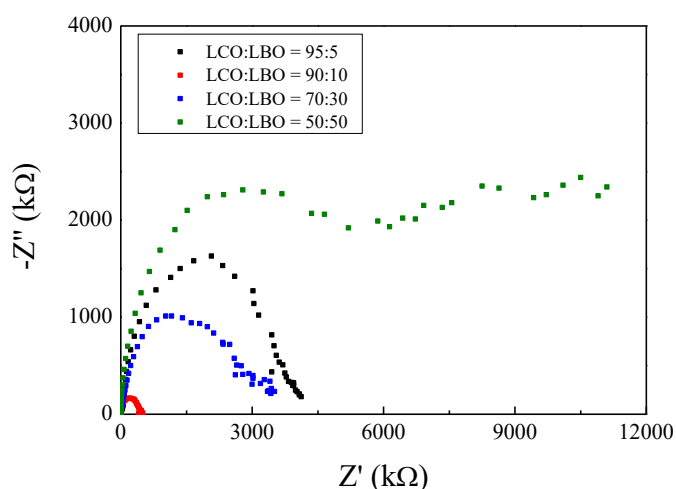


Fig. 3.12 Impedance spectroscopy LiCoO_2 and Li_3BO_3 composited at 150°C .

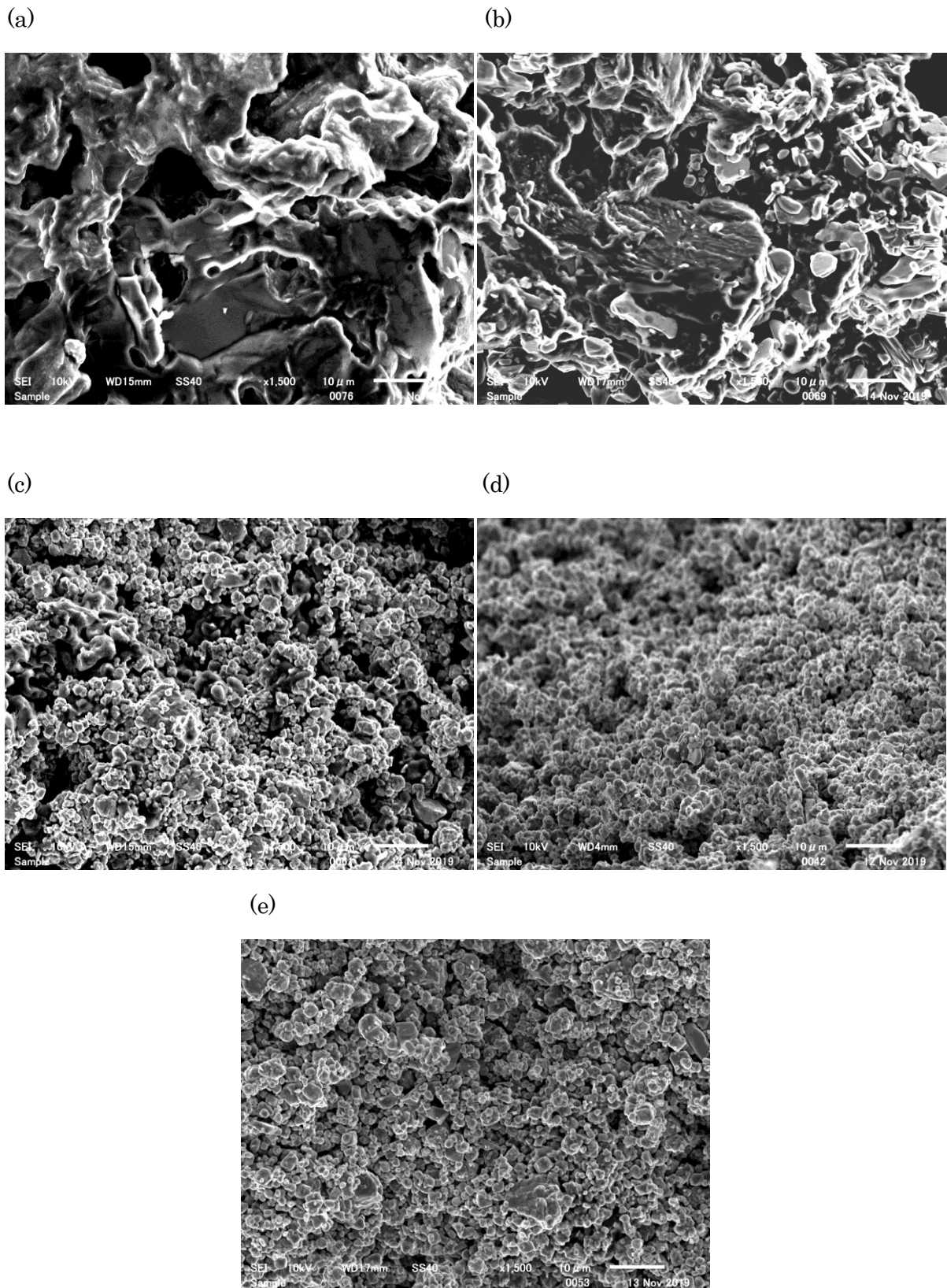


Fig. 3.13 SEM image of fracture surface after sintering at 700°C (a) LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 0:100 wt.%, (b) LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 50:50 wt.%, (c) LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 70:30 wt.%, (d) LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 90:10 wt.%, (e) LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 95:5 wt.%

3.5 LiCoO₂ : Li₃BO₃ =90 : 10 における焼成温度の影響

前項でも述べた通り 3.2 節において、各温度領域での LiCoO₂: Li₃BO₃間の化学的安定性を検証したが、1:1 mol での検証の場合 Li₃BO₃の比率が大きすぎることから、LiCoO₂を主体として実サンプルでの検証が必要である。そこで前節で最も抵抗の低かった LiCoO₂: Li₃BO₃= 90:10 wt.%のサンプルを用いて各焼成温度での最適条件を模索した。

Fig. 3.14(a)ならびに Fig. 3.14(b)に各焼成温度のサンプルの抵抗値を示した。交流インピーダンス試験は 25°Cの環境下で行った。全抵抗は 800°Cまでは焼成温度が増加するにつれて抵抗が減少した。しかしながら 900°Cでは抵抗値が増加してしまった。これは Fig. 3.15 に示すように、800°Cまでは LiCoO₂・Li₃BO₃間の接合がされているが、粒子自体の成長は生じていない。それに対し、900°Cは LiCoO₂の粒子成長が開始する温度であることから、LiCoO₂自身が Li₃BO₃を一部取り込みながら粒成長にしたため 800°Cの時に比べ性能が悪化したと考えられる。

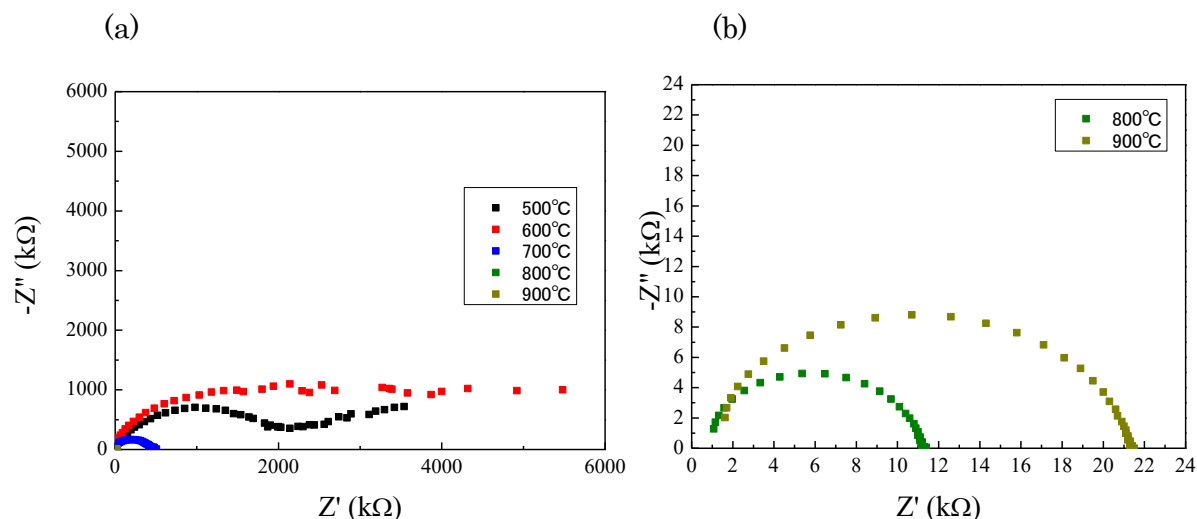
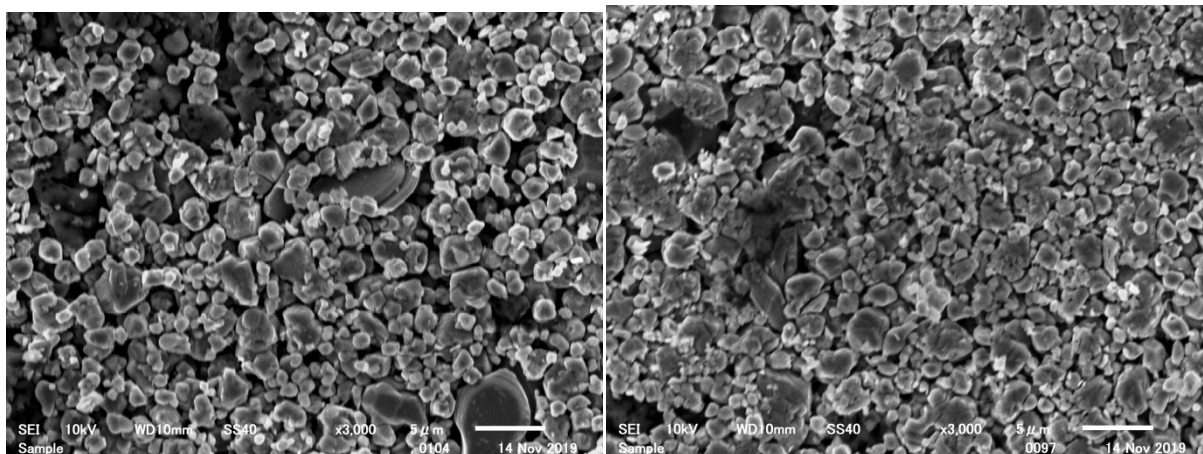


Fig. 3.14 Impedance spectroscopy composited by LiCoO₂:Li₃BO₃=90:10 at 25°C.

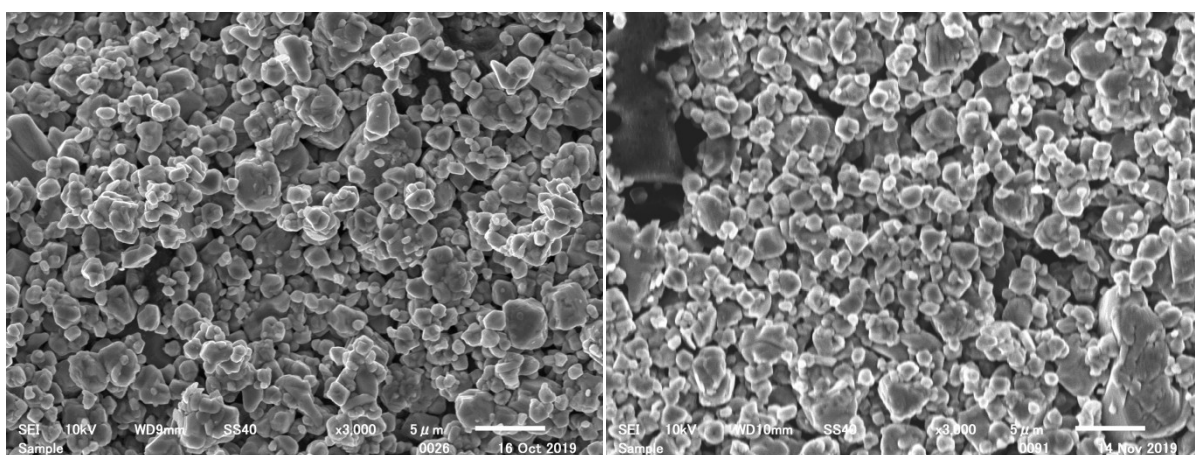
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

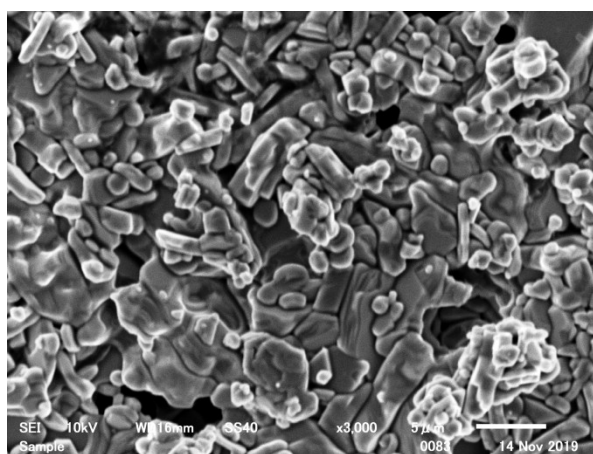


Fig. 3.15 SEM image of $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3=90:10$ wt.% composited surface after sintering at (a) 500°C , (b) 600°C , (c) 700°C , (d) 800°C , (e) 900°C

3.6 結論

(1) 正極複合材料ならびに固体電解質に用いられる材料である LiCoO_2 , Li_3BO_3 , $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ をそれぞれ 1:1 mol.% の条件で混合し 500 °C から 900 °C で焼成を行い, その粒子間の反応性ならびに接合性について検証した. この結果から正極活物質である LiCoO_2 と $\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ は 600 °C で焼成することで Li 伝導パスが形成可能だが, LiCoO_2 と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ を接合するためには 700 °C あるいは 800 °C の温度条件で焼成することが必要である. しかしながら, 700 °C 以上の温度で焼成を行い $\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ による Li 伝導パスの形成を行うと, LiCoO_2 と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ が反応してしまうという問題が起きることから, 焼成時間を可能な限り短くし, 反応を抑制することが重要だと分かった.

(2) 平均粒径 7 μm の LiCoO_2 粒子の場合, LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 90:10 wt.% のときに最も抵抗が低くなることが分かった.

(3) LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 90:10 wt.% の条件で 500 °C ~ 900 °C で焼成を行うと 800 °C で最も抵抗が低くなり, 900 °C になると LiCoO_2 自身の粒成長が生じてしまうことが明らかとなった.

参考文献

- [1] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.
- [2] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, "Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 315–319, 2012.
- [3] K. Ishiguro, Y. Nakata, M. Matsui, I. Uechi, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, "Stability of Nb-Doped Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with Lithium Metal," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. A1690–A1693, 2013.
- [4] Y. Li, Y. Cao, and X. Guo, "Influence of lithium oxide additives on densification and ionic conductivity of garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 253, pp. 76–80, 2013.
- [5] A. Dumon, M. Huang, Y. Shen, and C.-W. Nan, "High Li ion conductivity in strontium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet," *Solid State Ionics*, vol. 243, pp. 36–41, 2013.
- [6] R. J. Chen, M. Huang, W. Z. Huang, Y. Shen, Y. H. Lin, and C. W. Nan, "Effect of calcining and Al doping on structure and conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Solid State Ionics*, vol. 265, pp. 7–12, 2014.
- [7] M. Huang, M. Shoji, Y. Shen, C. W. Nan, H. Munakata, and K. Kanamura, "Preparation and electrochemical properties of Zr-site substituted $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) solid electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 261, pp. 206–211, 2014.
- [8] K. Ishiguro, H. Nemori, S. Sunahiro, Y. Nakata, R. Sudo, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, "Ta-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for Water-Stable Lithium Electrode of Lithium-Air Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 5, pp. A668–A674, 2014.
- [9] N. Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, and R. Murugan, "Influence of sintering additives on densification and Li + conductivity of Al doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ lithium garnet," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 93, pp. 51228–51238, 2014.
- [10] Y. Suzuki, K. Kami, K. Watanabe, A. Watanabe, N. Saito, T. Ohnishi, K. Takada, R. Sudo, and N. Imanishi, "Transparent cubic garnet-type solid electrolyte of Al_2O_3 -doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Solid State Ionics*, vol. 278, pp. 172–176, 2015.
- [11] T. Liu, Y. Ren, Y. Shen, S. X. Zhao, Y. Lin, and C. W. Nan, "Achieving high capacity in bulk-type solid-state lithium ion battery based on $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ electrolyte: Interfacial resistance," *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 349–357, 2016.
- [12] K. H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C. A. J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, and Z. Ogumi, "Characterization of the interface between LiCoO_2 and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in an all-solid-state rechargeable lithium

- battery,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 764–767, 2011.
- [13] K. H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C. a. J. J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, and Z. Ogumi, “Characterization of the interface between LiCoO₂ and Li₇La₃Zr₂O₁₂ in an all-solid-state rechargeable lithium battery,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 764–767, Jan. 2011.

4 章マイクロ粒子複合体の充放電特性と損傷挙動

4.1 はじめに

これまでの酸化物型全固体電池の研究は主に固体電解質の開発を目的として行われてきており、現在もその研究が主流である。固体電解質には高いイオン導電性に加え、Li 金属との安定性や、正極活物質との化学的安定性などが要求される。それらを実現するべく開発されたのが $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ であり、今でも更なるイオン導電性の改善を図るために様々な添加物が検討されている[1] [2] [3] [4] [5] [6]。酸化物型の全固体電池は活物質・電解質間の化学的安定性が高く、従来の有機電解液を使用した電池で生じたような層間反応層の形成なども行われなことから、非常に長寿命な電池が実現できるといわれている。特に正極、負極をともにセラミックス材料で構成する電池は劣化せずに数十年間使用ができる可能性がある。事実、研究が先行している薄膜型の全固体電池では極めて劣化の少ない電池が報告されている。一方で近年研究例が報告されだしたバルク型の全固体電池では充放電サイクル試験での機械的損傷が生じ、劣化が初期の数サイクルで急速に進むことが Table 4.1 でも示したように、報告されている。

また一方で正極複合体内部の構造についても現在議論が進んでいない。Table 4.1 に示す通り、各研究が各々最適と思われる組成で作製し、報告を行っているのが現状で、どのような組成比にするべきかの議論はほとんどされていない。

そこで本章では正極に LiCoO_2 、正極内電解質に Li_3BO_3 、固体電解質に $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、負極に Li を用いた全固体電池を作製し、充放電サイクル試験を行い、損傷を分析することでその損傷挙動を解明するとともに、正極複合体の組成を変化させることでその電池特性の変化を確認し、電極構造の性能向上の方法論を模索した。

Table 4.1 Reported cycle characteristics and particle size of bulk-type all-solid-state batteries.

Author	Cathode	Cycles	Initial Charge Capacity (mAh/g)	Initial Discharge Capacity (mAh/g)	Average particle size of Active material(μm)
Ohta et al., 2013 [7]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3 = 75:25 \text{ wt.}\%$	5	100	85	5
Shoji et al., 2016	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30 \text{ wt.}\%$	5	18	6.5	
Liu et al., 2016 [8]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3 + \text{ITO} = 60:30:10 \text{ wt.}\%$	1	108	69.6	
Okumura et al., 2016 [9]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3 = 70:30 \text{ wt.}\%$	5	120	93	9.4
Okumura et al., 2016 [9]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3 = 70:30 \text{ wt.}\%$	5	100	95	9.4
Okumura et al., 2016 [9]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3 = 70:30 \text{ wt.}\%$	20	60	58	9.4
Park et al., 2016 [10]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3$	10	80	67	
Liu et al., 2017 [11]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3 + \text{ITO} = 60:30:10 \text{ wt.}\%$	4	110	77.6	
Liu et al., 2017 [11]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3 + \text{ITO} = 60:30:10 \text{ wt.}\%$	20	68	57	
Han et al., 2018 [12]	$\text{LiCoO}_2 @ \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_{2.3}\text{C}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3 + \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} @ \text{Li}_2\text{CO}_3 = 58:12:30 \text{ wt.}\%$ (45:25:30 vol.%)	40	140	105	2
Okumura et al., 2017 [13]	$\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3 = 70:30 \text{ wt.}\%$	5	133	118	9.4

4.2 マイクロ LiCoO₂ 粒子を用いた複合正極電池の作製方法

合成された LiCoO₂ 粉末を Li₃BO₃ と混合したうえで、Li₇La₃Zr₂O₁₂ 焼成体上に焼結し、金属 Li を負極として電池を作製し、Fig. 2.9 に示した充放電試験用電池ホルダーから AE センサを取り外して組み立て、充放電試験を行った。合成した正極活物質である LiCoO₂ と固体電解質 Li₃BO₃、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを Table 4.2 の割合で計量し、N-メチル-2-ピロリドンを加え、乳鉢で混練することで正極スラリーを作製した。これを打ち抜き気径φ6 mm 穴をあけたセロハンテープを電解質上に接着し、正極スラリーを電解質上に塗布し、80 °C の乾燥炉で 2 時間以上乾燥させた。正極を塗布する前の Li₇La₃Zr₂O₁₂ の質量と塗布後の Li₇La₃Zr₂O₁₂ の質量を比較することで、作製した電池の理論容量を算出した。その後、正極上にイオンコーター (JFC-1500, 日本電子株式会社) を用いて 10 mA で 7 分間金コートを実施することで集電体を作製した。また Li と Li₇La₃Zr₂O₁₂ 電解質の界面整合を改善するために、負極側にも同様に 10 mA で 1 分間金コートを実施した。その後、作製したサンプルをアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で Li の接合を行った。Li の接合はφ8 mm 前後の Li 金属を圧着することで Li 金属の接合を行うことでハーフセルの作製を行った。またこれらの試験を LiCoO₂ の平均粒径 7 μm のサンプル並びに、平均粒径 1 μm のサンプルのそれぞれの粉末条件で作製した。

Table 4.2 Composition ratio of LiCoO₂ and Li₃BO₃ in this study.

焼成前			焼成後	
LiCoO ₂ (wt %)	Li ₃ BO ₃ (wt %)	Pvdf (wt %)	LiCoO ₂ (wt %)	Li ₃ BO ₃ (wt %)
95	0	5	100	0
90.3	4.75	5	95	5
85.5	9.5	5	90	10
66.5	28.5	5	70	30
47.5	47.5	5	50	50

4.3 マイクロ粒子における LiCoO₂ : Li₃BO₃ 複合正極電池の試験方法

作製したハーフセルを 2 章の Fig. 2.9 に示す充放電試験用ホルダーに封入した。充放電試験用ホルダーは SUS304 製の上部ホルダーと下部ホルダーに分かれており、作製したハーフセルを正極部が下になるようにセルホルダーに導入した。Li 金属側には SUS304 製のスペーサーがおかれ、その上からばねで固定した。セルホルダーは PTFE 製のねじと O リングを介して絶縁されており、セルホルダー下部ホルダーが正極となり、上部ホルダーが負極となる。今回は AE 信号をつけているユニットは取り外し、定電流充放電試験のみを行った。2 章の LiCoO₂ のみの全固体電池で非常に C レートが小さくする必要があったこと、Li₃BO₃ の過剰な添加条件下では

内部抵抗が増加する可能性がたかいことから、充放電試験温度は 150°C 環境下で行った。作製したセルの充放電試験は定電流 (CC) モードにより行われ、カットオフ電圧を充電時は 4.4V、放電時は 2.5V に設定した。通常の有機電解液に LiCoO_2 を使用した電池の場合カットオフ電圧は 4.2V と 3V に設定することが多いが、本試験では充放電過程で損傷が進行し、内部抵抗の急増を招く可能性が存在するため、本試験では比較的過酷な条件下で試験を行った。C レートは 0.1 C に設定し、基準容量には 138 mAh/g を用いて充放電サイクル試験を行った。

充放電サイクル試験を行った後のサンプルはセルから回収し、Li を剥がし、樹脂埋めを行い断面研磨をして観察した。樹脂埋めにはエポキシ樹脂 (HERZOG 社) と変性脂環式ポリアミン (HERZOG 社) を 5 : 1 の割合で 1 分間手動で混合し、その後自転・公転ミキサー (あわとり 練太郎 AR-100, THINKY 社) を用いて 1 分間混合、1 分間脱泡を行った。混合した樹脂をサンプルを固定したプラスチック容器に流し込み、1 晩置くことで硬貨させた。樹脂埋めしたサンプルは研磨機 (STRUERS-S5629, 株式会社ストルアス) を用いて、#500, #1000, #2000, のエメリーペーパーで研磨した後、3 μm のコロイダルシリカを用いて研磨した。断面研磨したサンプルは SEM を用いて観察した。

4.4 7 μm 粒子における $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ の電気化学的特性

Fig. 4.1 に LiCoO_2 の粒径が 7 μm 粒子の $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3$ 複合体正極の全固体電池の充放電曲線を示す。 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 100:0$ のサンプルの場合、初期充電容量が 9 mAh/g と実容量の 7% 以下だったのに対し、 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ では 48 mAh/g と急激に増加した。 Li_3BO_3 の割合を増加するにつれて実容量が増加し、 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ では 120 mAh/g であり、 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ では基準容量である 138 mAh/g まで充電が行われた。また各充電開始電圧も $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 100:0$ では 4.1 V から始まり、 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ では 3.95 V、 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ ならびに $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ では 3.9 V と下がっていった。一方で $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 50:50$ と Li_3BO_3 比率をさらに増加させると急激に初期充電容量が減少し、プラトー領域も 4.3 V と急激に増加した。またすべての条件で初期充電容量が最大でその後急速に電池容量の減少が起こった。 Fig. 4.2 に 7 μm 粒子の全固体電池のサイクル特性を示す。この結果からも初期の充放電サイクルに関してはある程度容量が出るものの、その後急速に容量が減少し、すべての条件で 3 サイクル目には 20 mAh/g を下回ってしまった。 Fig. 4.3 に初期充放電容量と最終サイクルの充放電容量を LiCoO_2 比で示した。最終サイクルの充放電容量にはそれほど差が出なかったが、初期充電容量では $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ が最も性能が高かった。それに対し初期放電容量ではわずかに $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ が $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ を上回った。 Fig. 4.4 に各条件下での充放電サイクル前後での交流インピーダンス試験の結果を示す。すべての条件下で充放電後の抵抗が劇的に増加した。全抵抗の増加量は比較的初期充電容量の大きかった $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$, $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$, $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ の 3 つが大きかった。これは

充電量が多いことで生じた損傷も多かったためと思われる。Fig. 4.5 に各組成比における初期交流インピーダンスの結果について示す。本試験で作製した試験条件では最も特性の良かった $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ が最も全抵抗が小さく、またその次に特性の良かった $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ も非常に低い抵抗を示した。

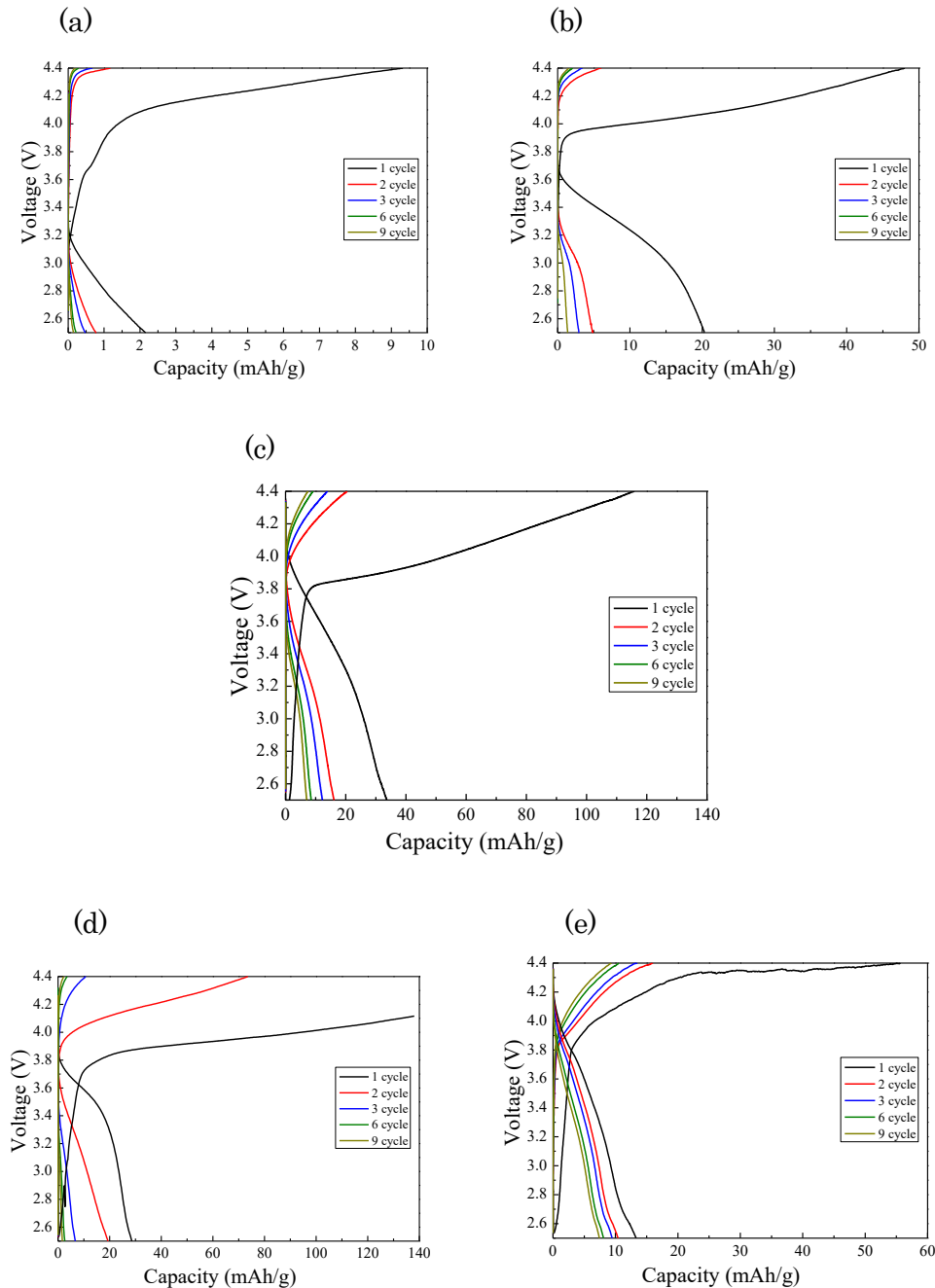


Fig. 4.1 Charge-discharge curve of composited cathode using $7\mu\text{m}$ LiCoO_2 . The horizontal axis shows the capacity normalized by the weight of the LiCoO_2 cathode. (a) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 100:0$ wt.%, (b) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%, (c) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.%, (d) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.% and (e) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 50:50$ wt.%.

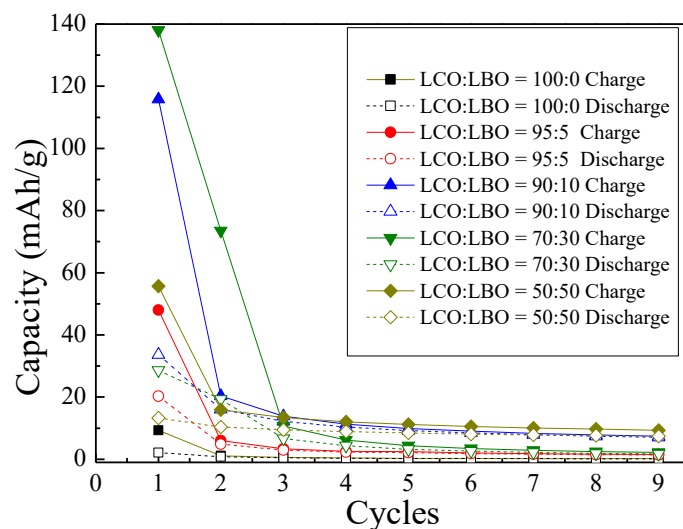


Fig. 4.2 Cycling performance of the $\text{Li} / \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} / (7\mu\text{m LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3)$ cell at 0.1 C at 150 °C. The specific capacity was calculated based on the weight of LiCoO_2 in the cathode composite.

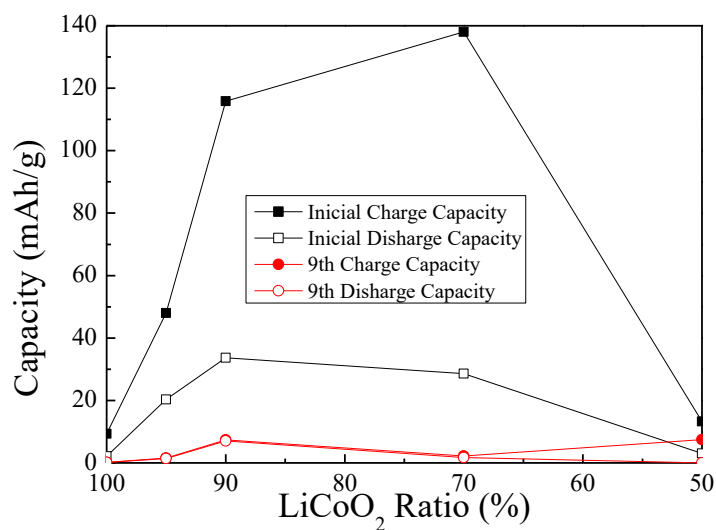


Fig. 4.3 Initial and final charge/discharge capacity per LiCoO_2 ratio in all solid state batteries using $7\mu\text{m LiCoO}_2$

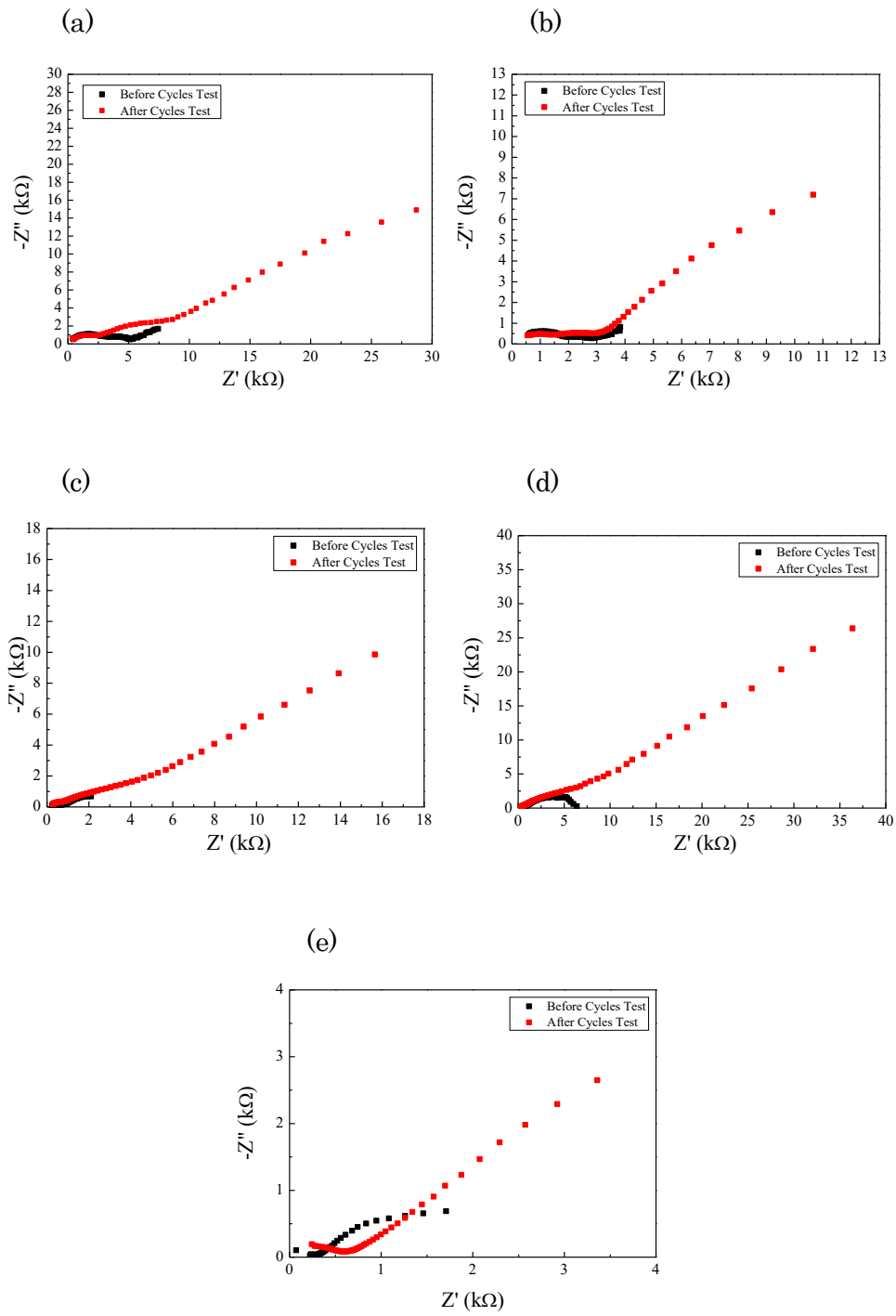


Fig. 4.4 Impedance spectroscopy of composite cathode using $7\mu\text{m}$ LiCoO_2 particle (a) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 100:0$ wt.%, (b) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%, (c) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.%, (d) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.% and (e) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 50:50$ wt.%.

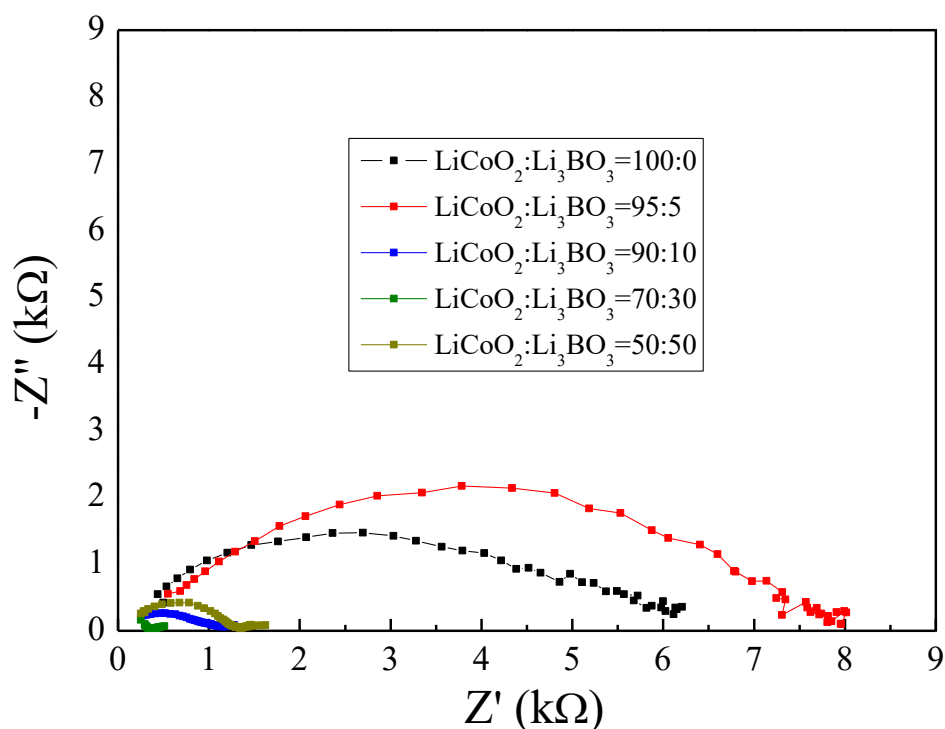


Fig. 4.5 Impedance spectroscopy of composite cathode using 7 μ m LiCoO₂ particle before cycle

4.5 7 μ m 粒子における LiCoO₂ · Li₃BO₃ の複合正極の損傷挙動

Fig. 4.6~4.9 に充放電サイクル前後の断面 SEM 像を示す。断面 SEM 像で下の層が Li₇La₃Zr₂O₁₂ の焼結体であり，上の複合層が正極部であり，正極部の粒子が薄い灰色の粒子が LiCoO₂ 粒子であり，結晶粒子を形成せずに，非晶質の形で濃いグレーで LiCoO₂ 界面を埋めているのが Li₃BO₃ である。損傷によるクラックなどはブラックで表示されている。特に初期充電容量の大きかった LiCoO₂: Li₃BO₃= 95:5, LiCoO₂: Li₃BO₃= 90:10, LiCoO₂: Li₃BO₃= 70:30 の三つの充放電前後の断面 SEM 像を示した。各条件の充放電サイクル試験前の断面図を見ると，焼成プロセスによって粉末だった Li₃BO₃ が熔融し，LiCoO₂ を覆っていることがわかる。このことから当初の目的通り Li₃BO₃ によるリチウムイオン電導パスの形成はうまくいっているものと思われる。しかしながら LiCoO₂ と Li₃BO₃ の界面はほとんど接合されているものの，一部の Li₃BO₃ 非晶質体内部で空孔ができていることが観察された。これは LiCoO₂ と Li₇La₃Zr₂O₁₂ の反応を可能な限り抑止するために焼成時間を短くしたため，Li₃BO₃ が熔融後の流動時間が短いためであると思われる。

Fig. 4.7(a)~(c)に LiCoO₂: Li₃BO₃= 95:5 の充放電後の断面 SEM 像を示した。正極複合体内部

の全域で損傷が進行しており、リチウムイオン伝導パスが寸断されていることがわかる。また全域で LiCoO_2 粒子と Li_3BO_3 の界面ではく離も生じており、 LiCoO_2 が脱落している。また Fig. 4.7(c)に示すように正極複合体の一部で正極部と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の界面ではく離も観察された。しかし正極体内部での損傷に比べると正極複合体と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の界面での損傷はごく一部でしか観察されず、ほとんどが LiCoO_2 粒子と Li_3BO_3 の界面ではく離損傷だった。 LiCoO_2 の脱落による充放電可能容量の減少と、Li 電導パスの寸断による内部抵抗の増加により充放電容量の減少を招いたと思われる。

Fig. 4.8 に LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 90:10 の充放電サイクル後の断面 SEM 像を示す。こちらでも先ほど同様に正極複合体全域で損傷が生じていることがわかる。こちらでも同様に LiCoO_2 と Li_3BO_3 の界面ではく離も観察されたが、それに加え LiCoO_2 表面から Li_3BO_3 の内部に向かって亀裂がはしる様子も観察された。 LiCoO_2 は充電時に 2%程度結晶粒子が膨張することが知られている。それに対し Li_3BO_3 は充放電過程でも体積変化が生じないことから、充電時に LiCoO_2 が圧縮応力を受け、 Li_3BO_3 が引張応力を受けると考えられる。この引張応力によって Li_3BO_3 が損傷したものと思われる。

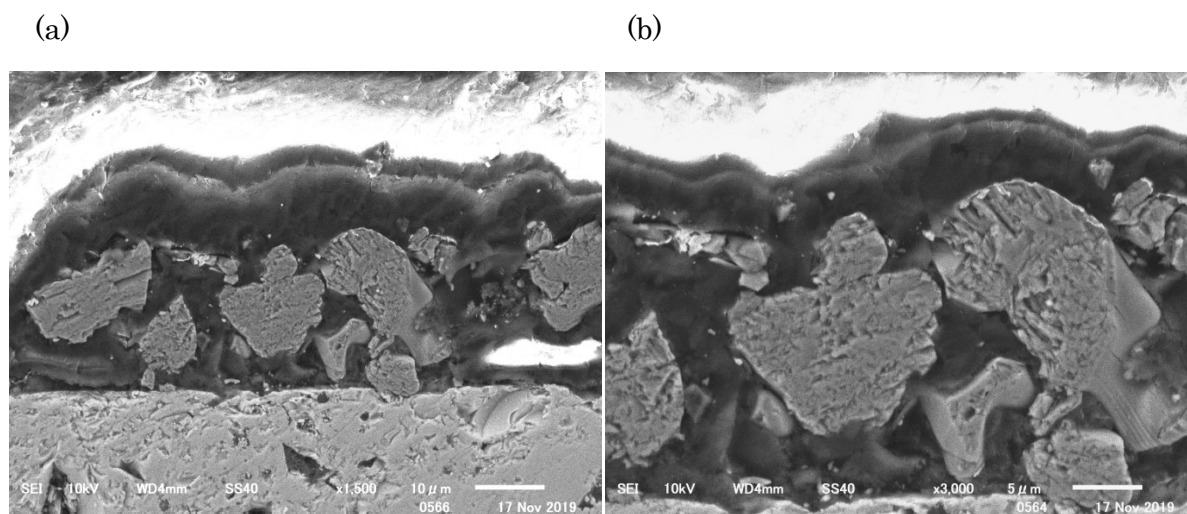


Fig. 4.6 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 95:5 wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte before cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface

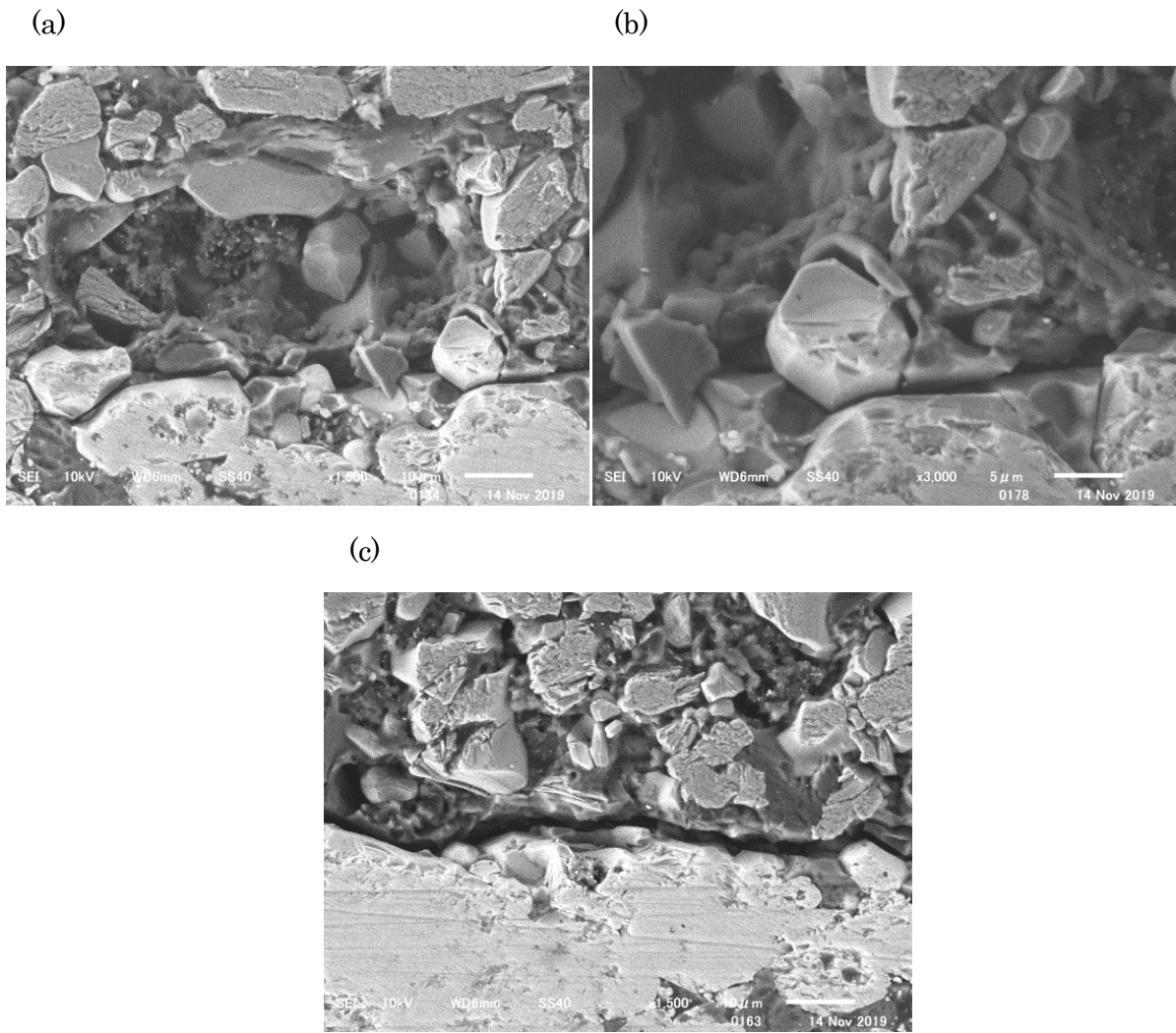


Fig. 4.7 Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : $\text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte after cycle test. (a) Cathode damage ,(b) Damage around LiCoO_2 , (c) Delamination of interface between cathode and electrolyte.

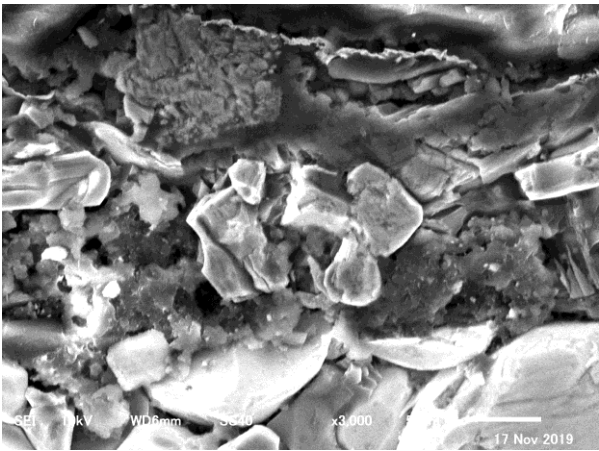


Fig. 4.8 Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : $\text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$

wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte after cycle test.

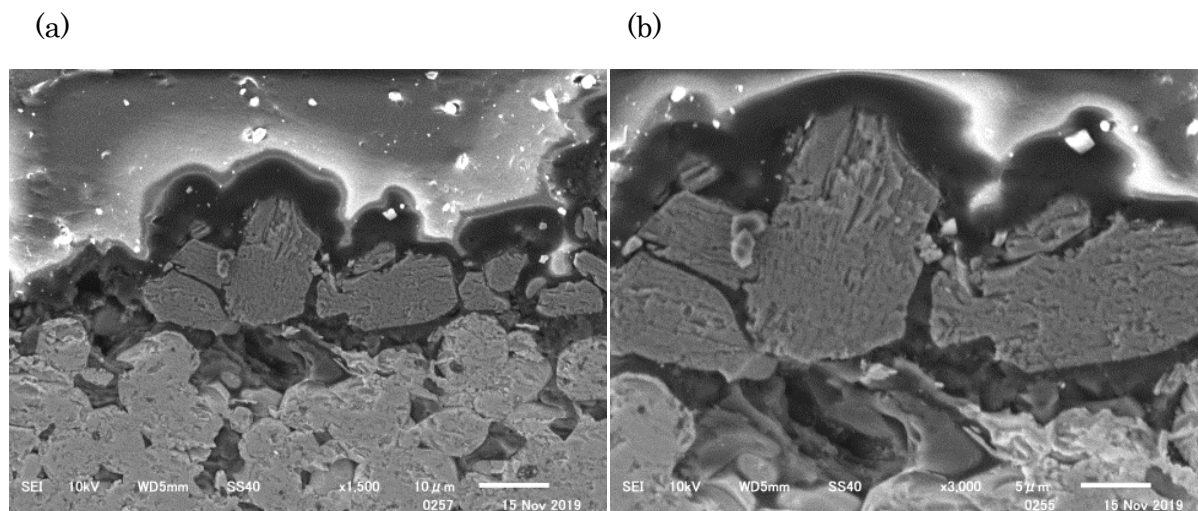


Fig. 4.9 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 70:30 wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte before cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface

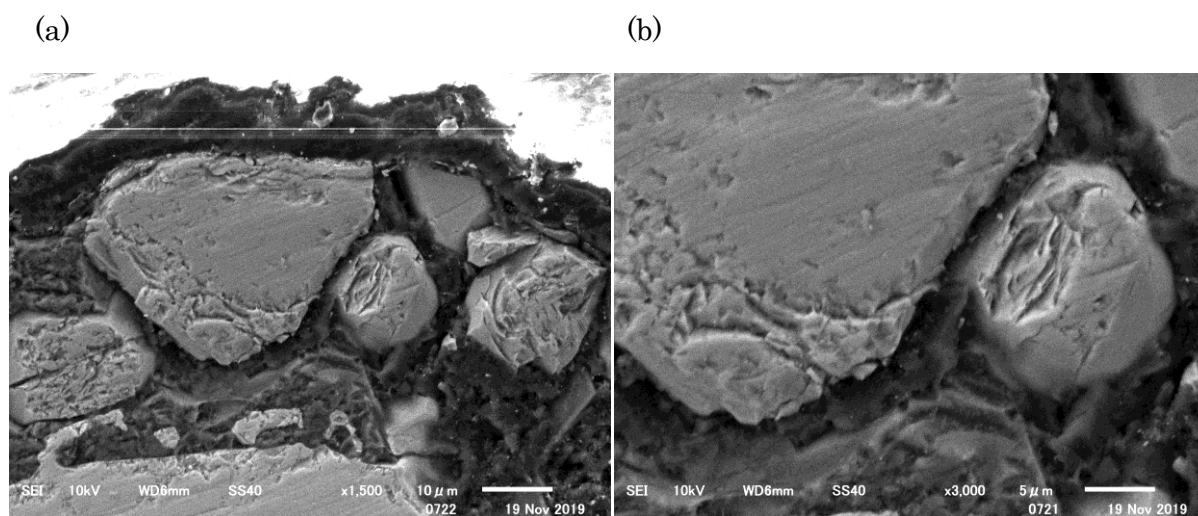


Fig. 4.10 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 70:30 wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte after cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface

4.6 小型パンチ試験法による Li_3BO_3 の機械的特性測定

7 μm 粒子において生じた損傷挙動を明らかとするために小型パンチ試験法をもちいて Li_3BO_3 の機械的特性評価試験を行った。 Li_3BO_3 はバルク型全固体電池の正極部の固体電解質として典型的に用いられる材料だが、機械的特性について調べた文献はほとんど存在しない。 Li_2SO_4 の混合物を超音波パルス法により調べた報告が Tatsumisago[14]らによってされているが、本研究で用いている Li_3BO_3 単体のデータは見受けられない。本節では小型パンチ法ならびにビッカースインデンテーション法を用いて Li_3BO_3 の機械的特性を調べた。

4.7 小型パンチ試験法による試験片の作製と実験方法

本試験では 2.4 節で作製した Li_3BO_3 を用いてバルク体の作製を行った。作製手順としては 2.4 節で作製した Li_3BO_3 粉末を目開き 150 μm , 106 μm , 75 μm , 53 μm , の順で分級した後、 $\phi 10$ mm の超鋼製ダイスに分級後の粉末を入れ、100 MPa で一軸成形を行いグリーン体を作製した。その後作製したグリーン体を冷間等方圧プレス成型で 100 MPa の加圧を行った後、700 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間焼成することで焼結体を得た。作製した焼成体は #500, #1000, #2000, #4000 のエメリー紙を順位用いて研磨を行った。

焼結体の縦弾性係数は小型試験法であるスモールパンチ試験法を用いた。スモールパンチ試験法は微小試験片を用いて金属材料の機械的特性評価を行うために開発された手法であるが、現在までにセラミックスを含む脆性材料の機械的特性評価にも適用できるように改良がなされている[15]。スモールパンチ試験法の主要部概略図を Fig. 4.11 に示した。試験片は周辺単純支持し、先端が球形のパンチャーにより負荷を与えた。 Al_2O_3 製のロッドを試験片裏面に接触させ、ロッドの移動量をレーザー変位計で計測することにより求めた。試験環境は大気環境、試験温度は 25 度である。負荷はインストロン万能試験機(5965 型)をもちいて行い、クロスヘッド速度は 0.025 mm/min とした。

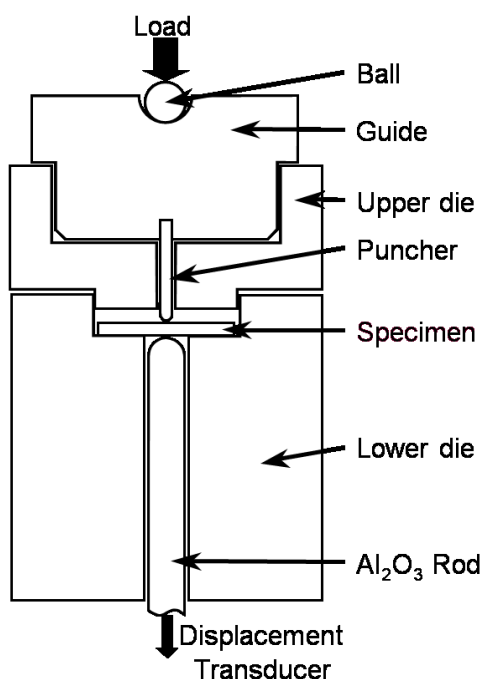


Fig. 4.11 Schematic diagram of main part of small punch test

スモールパンチ試験による縦弾性係数は有限要素法解析に基づく[15]以下の4.1式により評価した。

$$E_{sp} = f(t/a) \frac{3a^3 P(1-\nu)(3+\nu)}{4\delta\pi t^3} \quad (4.1)$$

ここで P がパンチャー荷重, δ は荷重線変位, ν がポアソン比であり, 0.3 とした. t は板厚, a は支点間半径(= 2.5 mm)であり $f(t/a)$ は薄膜理論に対する補正係数であり以下の4.2式で近似できる。

$$f(t/a) = 1.3156 \left(\frac{t}{a}\right)^2 + 0.00162 \left(\frac{t}{a}\right) + 0.9962 \quad (4.2)$$

4.8 小型パンチ試験法の実験結果

Fig. 4.12 に得られた Li_3BO_3 の荷重変位曲線を示す. 得られた荷重変位曲線は酸化物材料であるにも関わらず, 典型的な脆性破壊挙動を示さなかった. 荷重が 2.5 N までの範囲を弾性変形領域とし, その範囲でヤング率の算出を行った. 得られたヤング率は

$$E_{sp} = 44.73 \text{ GPa}$$

であった. この値は Tatsumisago[14]らによって報告されている類似の材料の値に比較的近く, 妥当な測定が行えているものと思われる. また Li_3BO_3 の荷重変位曲線は弾性変形領域を経た後, 塑性変形をした. Fig. 4.13 にスモールパンチ試験後のサンプルを示した. その損傷形態は比較的典型的な弾性体の損傷に近く, 延性材料で見られるような中心部の荷重作用点を中心としたリング状の亀裂などは生じなかった. しかしながら, 破断したサンプルの最も塑性変形が進んだと思われるパンチャーの裏の破断面とサンプルの支持点の厚さをレーザー顕微鏡により観察したところ, 支持部が 0.430 mm だったのに対し, 破断点付近では 0.449 mm と 0.019 mm 程度の伸びが観察された. この伸び量は荷重変位曲線から観察される伸び量に近く, Li_3BO_3 では塑性変形が生じるものと思われる. このことから, 充電法サイクル試験により生じた $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ 間のはく離は充電時に LiCoO_2 粒子が膨張することにより Li_3BO_3 が塑性変形することで生じている可能性がある。

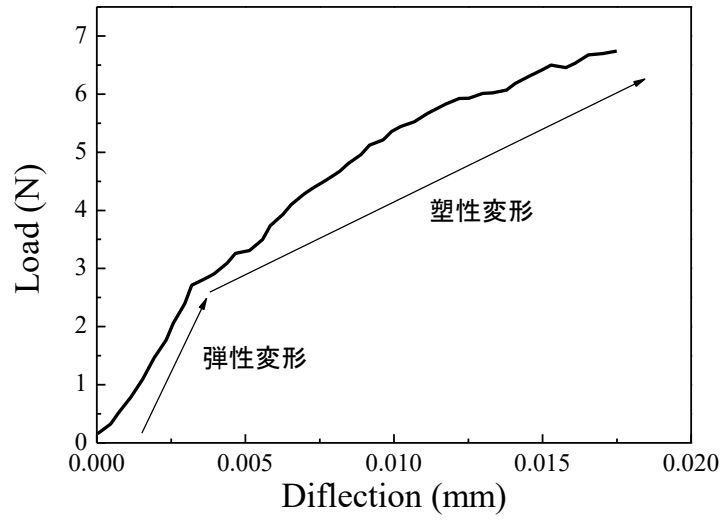


Fig. 4.12 Load versus deflection curve

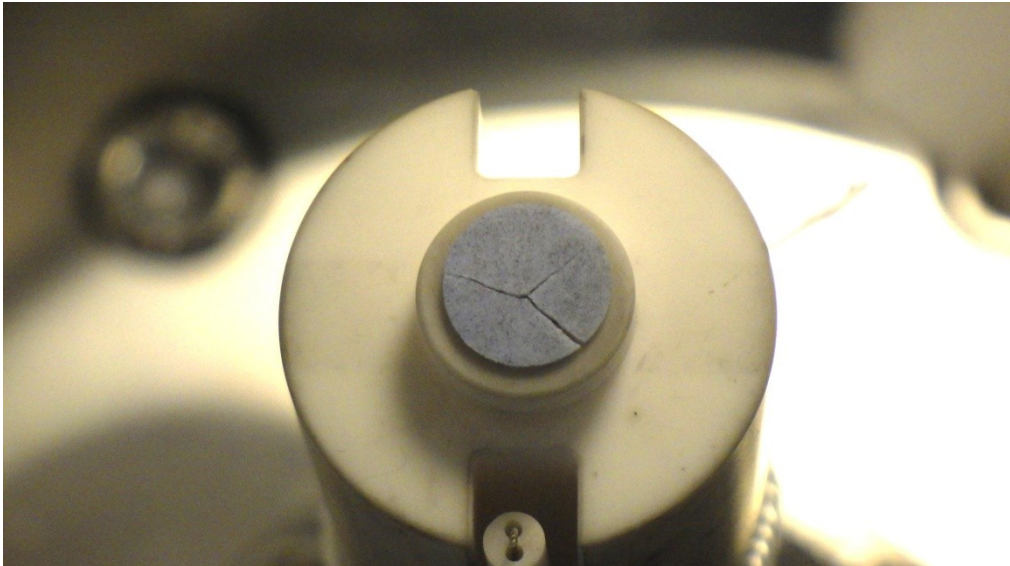


Fig. 4.13 Sample after SP test

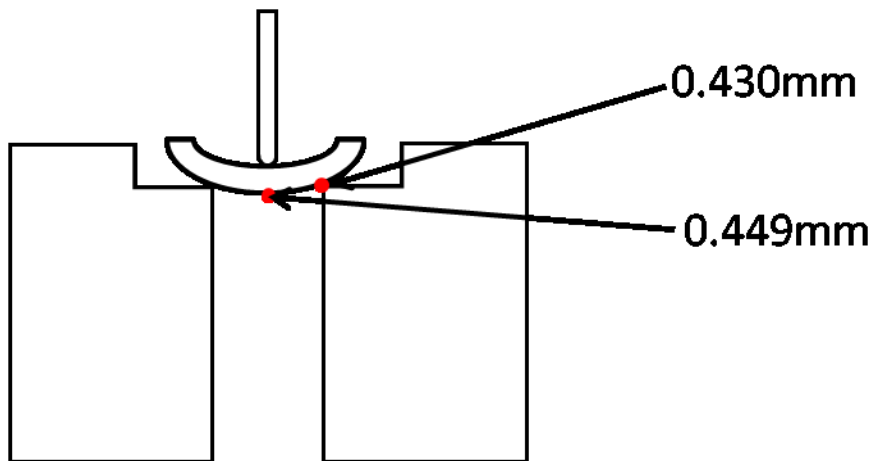


Fig. 4.14 Observation of thickness by laser microscope

4.9 ビッカースインデンテーション試験による試験片作製と試験方法

本試験では2.4節で作製した Li_3BO_3 を用いてバルク体の作製を行った。作製手順としては2.4節で作製した Li_3BO_3 粉末を目開き $150\ \mu\text{m}$, $106\ \mu\text{m}$, $75\ \mu\text{m}$, $53\ \mu\text{m}$, の順で分級した後, $\phi 10\ \text{mm}$ の超鋼製ダイスに分級後の粉末を入れ, $100\ \text{MPa}$ で一軸成形を行いグリーン体を作製した。その後作製したグリーン体を冷間等方圧プレス成型で $100\ \text{MPa}$ の加圧を行った後, $700\ ^\circ\text{C}$ で5時間焼成することで焼結体を得た。作製した焼成体は#1000, #2000, #4000のエメリー紙を順位用いて研磨を行った。

ビッカースインデンテーション試験は微小硬度計(HMV MICRO HARDNESS TESTER, 株式会社島津製作所)を用いてビッカース圧子を押し込み荷重 $19.614\ \text{N}$ の押し込み荷重で15秒間保持し, ラジアルクラックを発生させ, レーザ顕微鏡(VK-X 100, 株式会社キーエンス)により圧痕とクラック長さを観察した。ビッカース圧痕とクラックの模式図をFig. 4.15に示す。得られた測定値から4.3式を用いて破壊靱性値 K_{1c} を算出した。ここで P が圧子圧入荷重, E はヤング率, c クラック長さの平均の半分, HV がビッカース硬さである。ビッカース硬さ HV は4.4式を用いて算出した。 a が圧痕の長さの平均の半分である。ヤング率は前節でスモールパンチ試験で測定した値を活用した。

$$K_{1c} = 0.018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right) \quad (4.3)$$

$$HV = 0.1891 \frac{P}{(2a)^2} \quad (4.4)$$

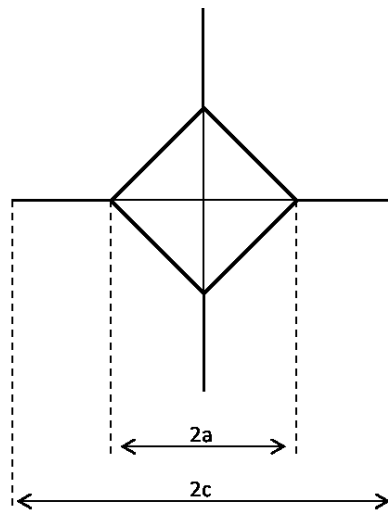


Fig. 4.15 Schematic diagram of indentation and cracks by a Vickers indenter (2a: Length of the indentation diagonal, 2c: Length of the cracks)

4.10 ビッカースインデンテーション試験の実験結果

実際の圧痕と亀裂のレーザー顕微鏡像を Fig. 4.16 に示した. Table 4.1 にレーザー顕微鏡像から測定された各値と式 4.3, 式 4.4 を用いて計算した破壊靱性値を示した. 本研究で作製した Li_3BO_3 の破壊靱性値は $1.239 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ だった.

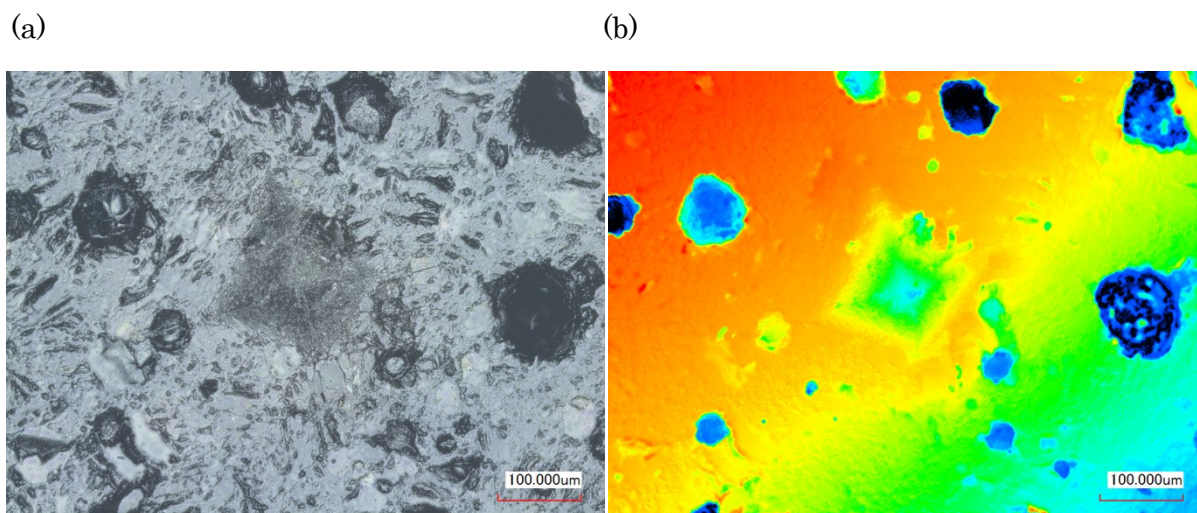


Fig. 4.16 Laser micro scope image of indentation and cracks by indentation fracture (a) Laser and color, (b) Height

Table 4.1 Material parameters

クラック長さの平均の半分	c	0.208 mm
圧子圧入荷重	P	19.614 N
ヤング率	E	41.11 GPa
圧痕の長さの平均の半分	a	0.05 mm
ビッカース硬さ	HV	370.9 MPa
破壊靱性値	K_{1c}	$1.239 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$

4.11 7 μm 粒子における AE 測定の実験方法

4.2 章で作製した電池セルの下部ホルダーに AE 測定用のウェーブガイドと AE センサを取り付け, 正極内部で起きた損傷を, AE センサで検出した. AE センサはプリアンプとメインアンプにつながっておりそれぞれで 40 dB, 100 倍ずつ増幅された. 本研究サンプルの正極部は非常に小さいことから, 発生する信号も非常に小さく, ノイズに紛れてしまうことが予想されるため, 可能な限りノイズを低減させるために, メインアンプでは 20 kHz のハイパスフィルターと 500

kHz のローパスフィルターを使用した。

作製したセルの充放電試験は 150°C の乾燥炉内で、3 時間置き、Li 金属と Au の合金化反応を十分に進めたうえで、定電流 (CC) モードにより行われた。C レートは 0.1 C とした。

4.12 7 μm 粒子における AE 測定の結果

Fig. 4.16 に 7 μm 粒子の LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 90:10 のサンプルの充放電サイクル試験と AE のイベント数の図を示す。黒のラインが充放電曲線であり、赤のプロット点は AE が発生した瞬間の点を示している。充放電サイクル中に 9 つの AE 信号が発生した。発生した AE 信号はほとんどが充放電サイクルの充電過程で生じた。このことから本章で述べた正極部の損傷は充電過程で生じていることがわかる。損傷が充電過程において LiCoO_2 粒子が充電過程で 2% 程度膨張することから、それにより LiCoO_2 と Li_3BO_3 の界面で損傷が生じたものと思われる。発生した AE 数は比較的少なかったが、これは正極部の厚さが 10~30 μm、正極部が半径 3mm の円形と非常に小さなサンプルであることに加え、 Li_3BO_3 自身のヤング率が低いことから、 LiCoO_2 粒子の膨張により蓄積される弾性エネルギーが小さく、Fig. 4.12 の結果から、 Li_3BO_3 が塑性変形する可能性があることから、塑性変形にエネルギーを使用してしまうためだと思われる。AE 測定は複数回の試験を行っており、すべての試験の充電過程で主体的に AE 信号が検出された。しかしながら複数回行った AE 測定試験はすべての試験でイベント発生数は今回と同様に 10 回以下で LiCoO_2 のみの正極の時よりも少なかった。Fig. 4.19 に本試験で得られた AE 信号の代表的な信号と FFT 解析結果を示す。本サンプルで得られた AE 信号は LiCoO_2 のみで構成された場合同様に立ち上がりは非常に急伸だった。しかしながら立下り時間は LiCoO_2 が比較的時間をかけて立ち下がっていったのに対して、今回は非常に急激に立ち下がった。またその周波数分布も特定の周波数領域にピークを持たず、比較的広域の周波数成分が検出された。2 章における AE 試験の結果から今回発生した損傷は LiCoO_2 の損傷によるものではないことが推察される。Fig. 4.7 の断面 SEM ぞうから見てわかるように LiCoO_2 と Li_3BO_3 の正極複合体の場合 Li_3BO_3 で損傷が生じていた。そのことから今回得られた AE 信号は Li_3BO_3 の損傷による AE 信号であると思われる。

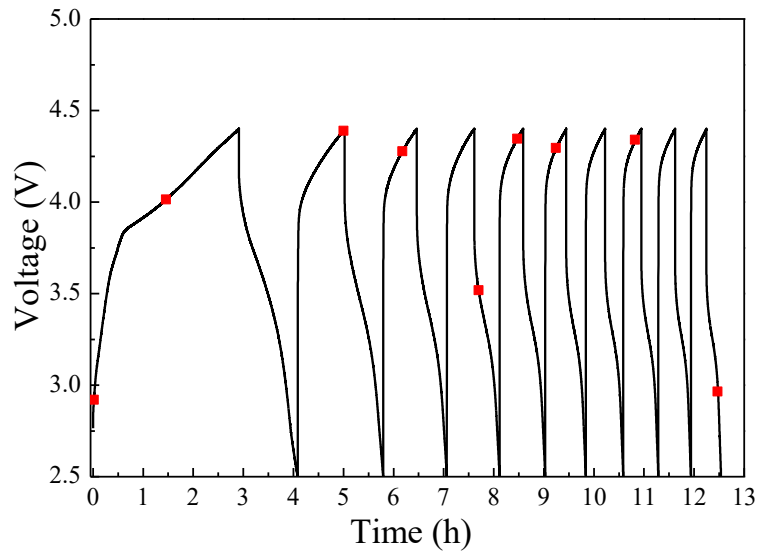


Fig. 4.17 Typical evolution of the AE number recorded during a charge/discharge cycle on the composited cathode battery using $7\mu\text{m}$ LiCoO_2 particle.

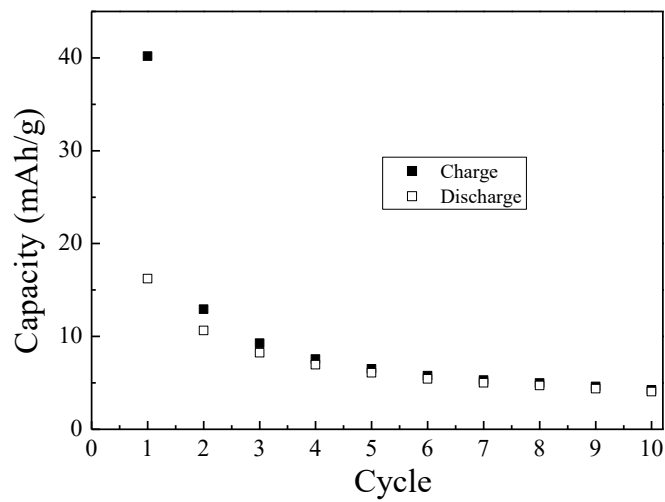


Fig. 4.18 Cycling performance of the the composited cathode battery using $7\mu\text{m}$ LiCoO_2 particle at 0.1C at 150°C

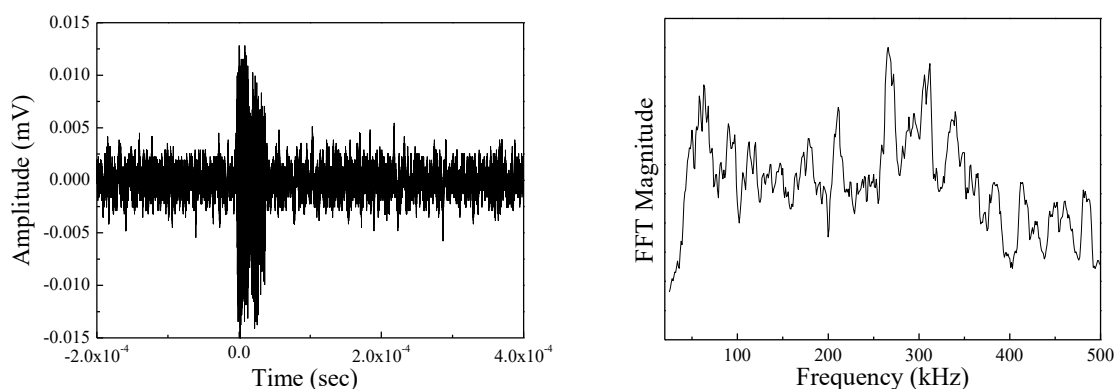


Fig. 4.19 Representative AE signal of the Li_3BO_3 damage. (Left) Waveform (Right) FFT

4.13 $1\ \mu\text{m}$ 粒子における $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ の電気化学的特性

Fig. 4.20 に LiCoO_2 の粒径が $1\ \mu\text{m}$ 粒子の $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3$ 複合体正極の全固体電池の充放電曲線を示す。 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 100:0$ および $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 50:50$ のサンプルの場合、容量がほとんど確認されなかった。 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ では初期充電容量が $138\ \text{mAh/g}$ と基準容量に達した。また初期放電容量は $60\ \text{mAh/g}$ と大きく減少した。しかし2サイクル目も充電容量は基準容量である $138\ \text{mAh/g}$ に達した。 Li_3BO_3 の割合を増加するにつれて容量が減少し、 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ では初期充電容量は基準容量である $138\ \text{mAh/g}$ に達したが、それ以降急激に容量が減少した。 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ では初期充電容量は $125\ \text{mAh/g}$ まで低下した。また各充電曲線も $7\ \mu\text{m}$ のとき同様サイクルが進むにつれてプラトー領域の電圧が増加していった。

Fig. 4.21 に $1\ \mu\text{m}$ 粒子の全固体電池のサイクル特性を示す。この結果からも初期の充放電サイクルに関してはある程度容量が出るものの、その後急速に容量が減少し、すべての条件で4サイクル目には $20\ \text{mAh/g}$ を下回ってしまった。Fig. 4.22 に初期充放電容量と最終サイクルの充放電容量を LiCoO_2 比で示した。 $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ がすべてのサイクルで最も性能が高かった。このことから $7\ \mu\text{m}$ の時に比べて LiCoO_2 の充填率を高めることができた。

Fig. 4.23 に各条件下での充放電サイクル前後での交流インピーダンス試験の結果を示す。すべての条件下で充放電後の抵抗が劇的に増加した。全抵抗の増加量は比較的初期充電容量の大きかった $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$, $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ の2つが大きかった。これは $7\ \mu\text{m}$ のとき同様に充電量が多いことで生じた損傷も多かったためと思われる。

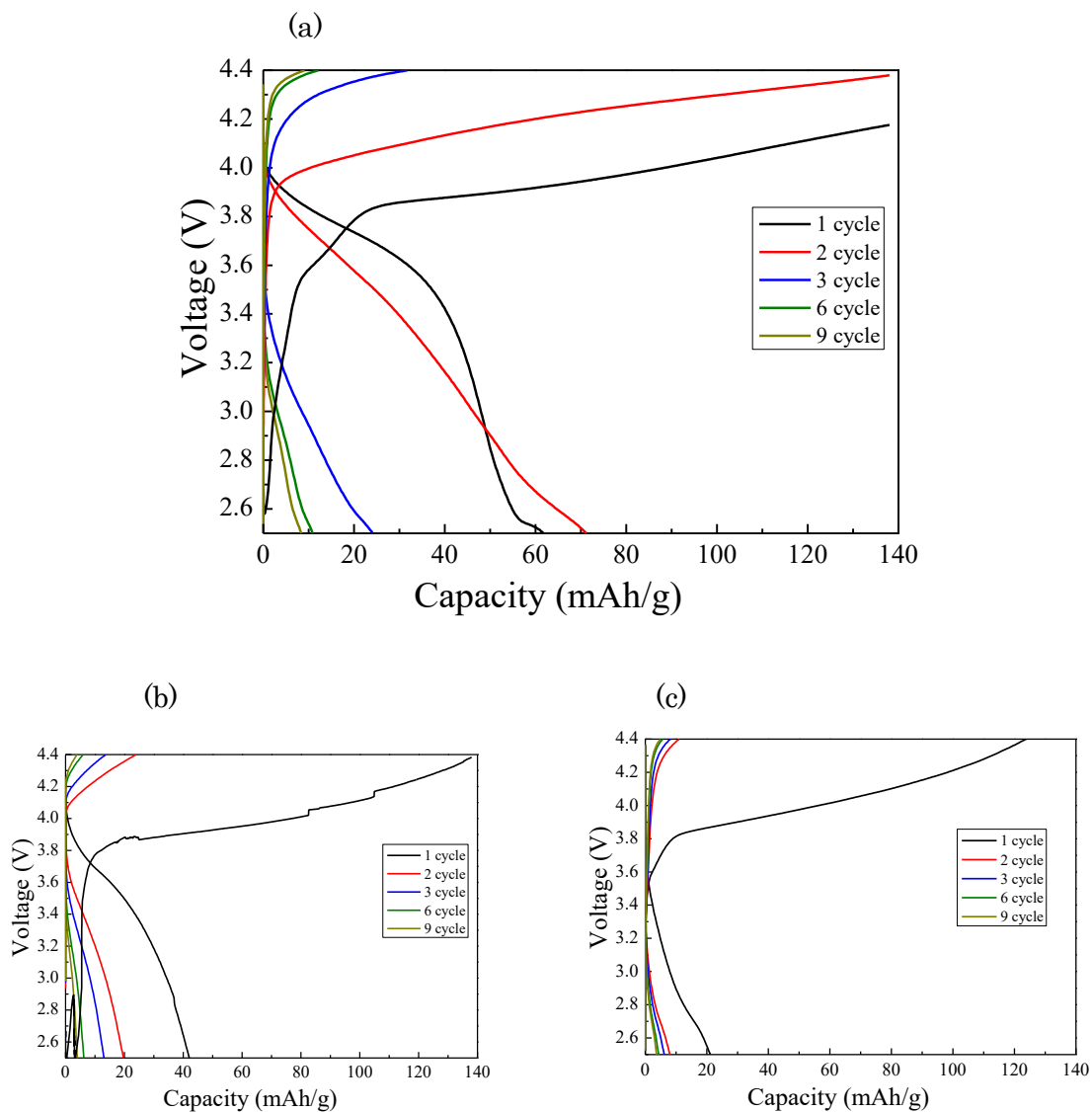


Fig. 4.20 Charge-discharge curve of composited cathode using $1\mu\text{m}$ LiCoO_2 . The horizontal axis shows the capacity normalized by the weight of the LiCoO_2 cathode. (a) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%, (b) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.% and (c) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.%.

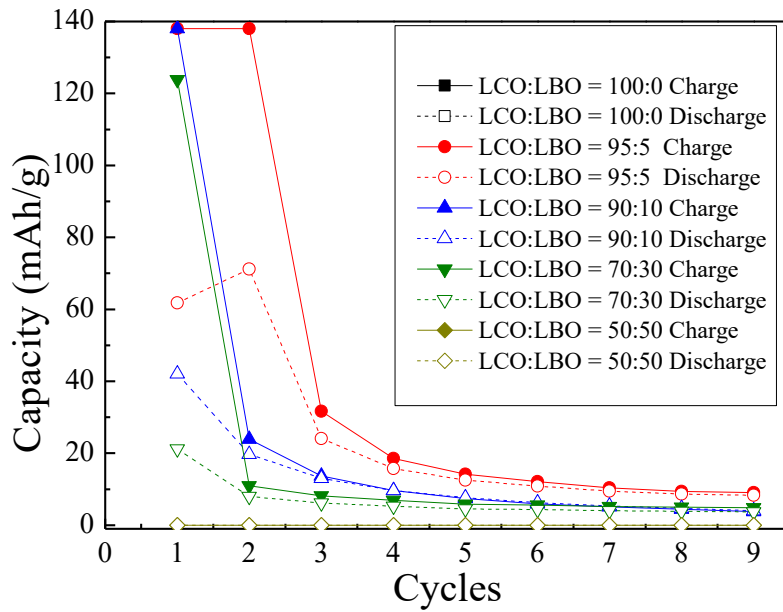


Fig. 4.21 Cycling performance of the Li/ Li₇La₃Zr₂O₁₂/(1 μ m LiCoO₂+ Li₃BO₃) cell at 0.1 C at 150 °C. The specific capacity was calculated based on the weight of LiCoO₂ in the cathode composite.

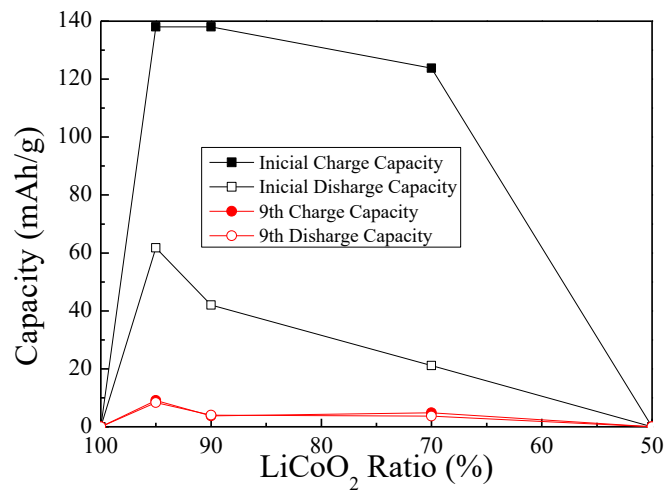


Fig. 4.22 Initial and final charge/discharge capacity per LiCoO₂ ratio in all solid state batteries using 1 μ m LiCoO₂

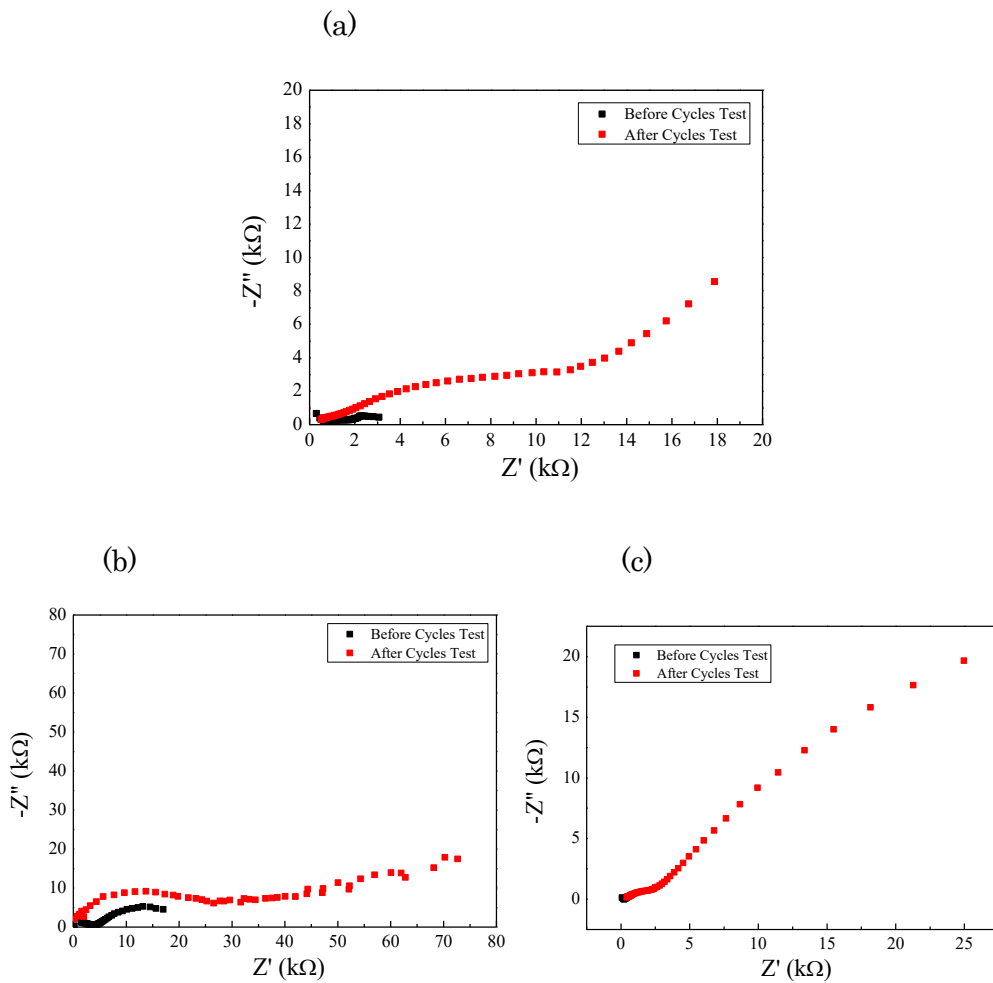


Fig. 4.23 Impedance spectroscopy of composite cathode using 1 μ m LiCoO₂ particle (a) LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 95:5 wt.%, (b) LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 90:10 wt.%, wt.% and (d) LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 70:30 wt.%.

4.14 1 μ m 粒子における LiCoO₂ · Li₃BO₃ の複合正極の損傷挙動

Fig. 4.24-29 に充放電サイクル前後の断面 SEM 像を示す。断面 SEM 像で下の層が Li₇La₃Zr₂O₁₂ の焼結体であり, 上の複合層が正極部であり, 白いグレーで示される粒子が LiCoO₂ 粒子であり, 結晶粒子を形成せずに, 濃いグレーの非晶質の形で LiCoO₂ 界面を埋めているのが Li₃BO₃ である。完全に黒くなっている領域が空孔である。充放電サイクル試験前の Fig. 4.24 を見ると, 7 μ m のとき同様, 焼成プロセスによって粉末だった Li₃BO₃ が溶融し, LiCoO₂ を覆っていることがわかる。このことから当初の目的通り Li₃BO₃ によるリチウムイオン電導パスの形成はうまくいっているものと思われる。

Fig. 4.24-25 に LiCoO₂: Li₃BO₃= 95:5 の充放電後の断面 SEM 像を示した。1 μ m の粒子でも同様に正極複合体内部の全域で損傷が進行しており, リチウムイオン電導パスが寸断されている

ことがわかった。しかしながら、7 μm の時に観察された LiCoO_2 粒子と Li_3BO_3 の界面ではく離も生じているが、 LiCoO_2 が完全に脱落するほどの損傷は少なかった。それでも LiCoO_2 と Li_3BO_3 の界面で Li_3BO_3 領域の損傷が各所で確認された。特に Fig. 4.27 では一部で Li_3BO_3 の大きな損傷も観察されている。これは 7 μm のとき同様、 LiCoO_2 の充電時の体積膨張により Li_3BO_3 が組成変形することで損傷したものと思われる。このことから、正極複合体の損傷は粒子径を小さくすることで少なくすることができたと思われる。

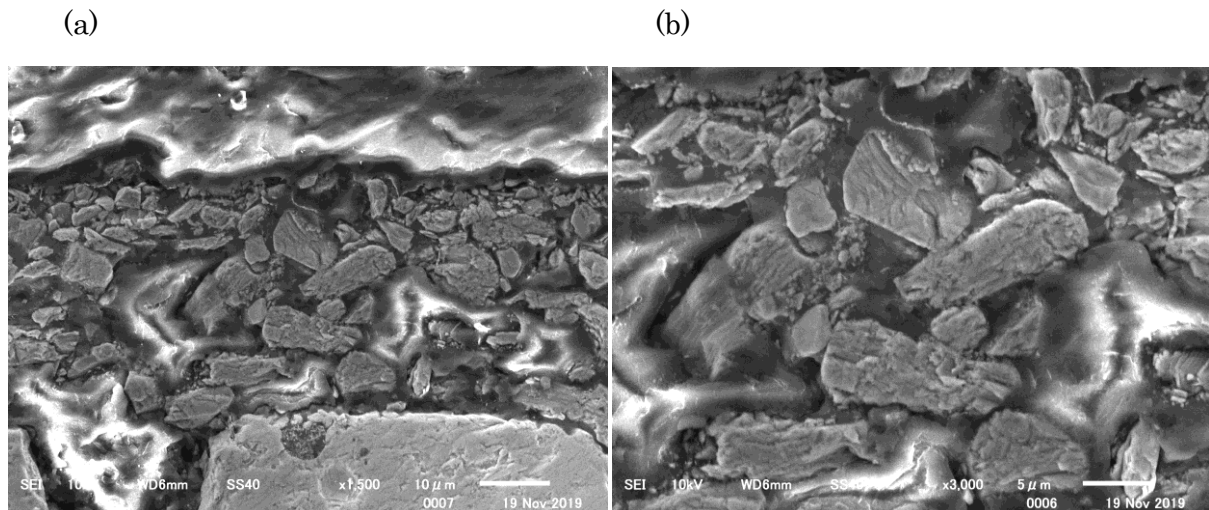


Fig. 4.24 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 95:5 wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte before cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface

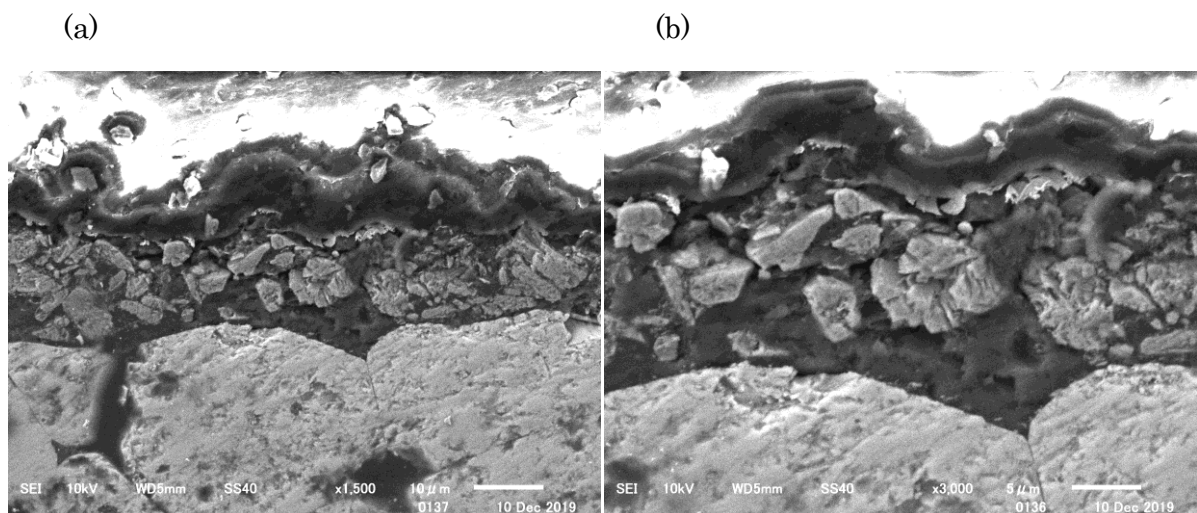


Fig. 4.25 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 95:5 wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte after cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface

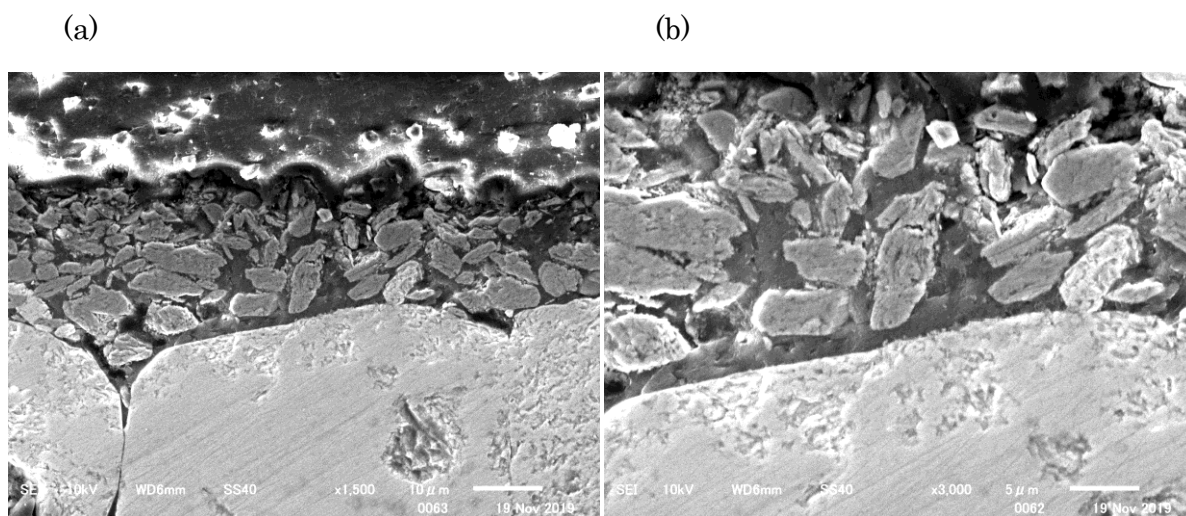


Fig. 4.26 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the $\text{LiCoO}_2: \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte before cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface

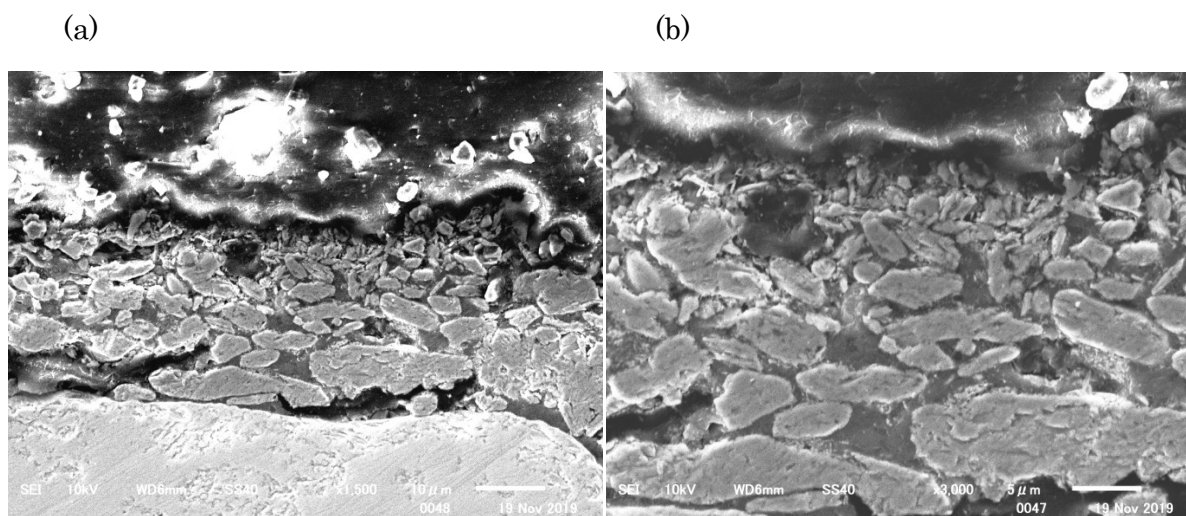


Fig. 4.27 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the $\text{LiCoO}_2: \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte after cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface

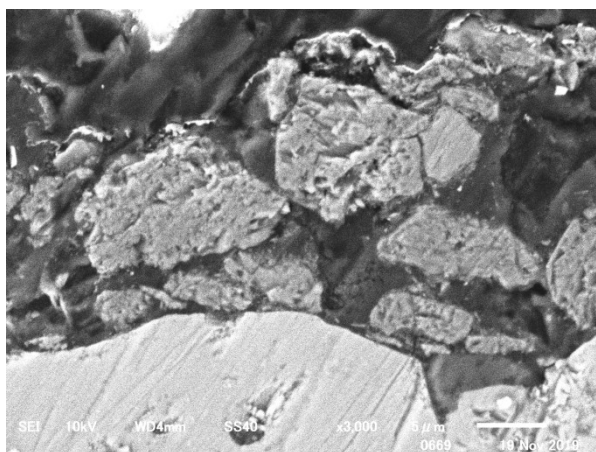


Fig. 4.28 Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : $\text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte before cycle test.

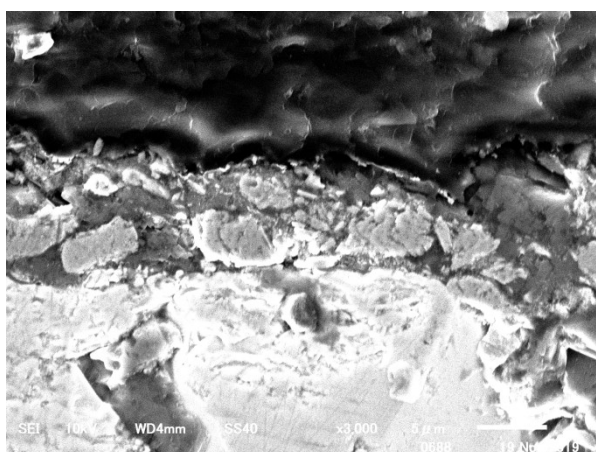


Fig. 4.29 Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : $\text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte after cycle test.

4.15 結論

本章ではマイクロサイズの LiCoO_2 と Li_3BO_3 用いて全固体電池の作製を行い、充放電サイクル試験を行うことでその正極複合体内部の損傷を明らかにし、電気化学的劣化が生じることを示した。

(1) $7\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粒子の場合、充放電サイクル試験によって正極複合体内部で大きく損傷が発生し、 LiCoO_2 と Li_3BO_3 の間での離損傷が多く生じることが分かった。また充放電の前後で内部抵抗が著しく大きくなっており、充放電サイクル試験による損傷が電池容量の減少を招いていることも明らかとなった。

(2) $1\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粒子の場合でも同様に、充放電サイクル試験によって正極複合体内部で大きく損傷が発生し、 LiCoO_2 と Li_3BO_3 の間での離損傷が観察された。しかしながら $7\mu\text{m}$ のときのような LiCoO_2 が完全に脱離するような大きな Li_3BO_3 の損傷は観察されにくくなった。

(3) スモールパンチ試験の結果から、 Li_3BO_3 は 44 GPa 程度のヤング率を持っており、また完全な脆性材料ではなく、塑性変形も生じることを示した。

(3) AE 測定の結果から、損傷は LiCoO_2 の膨張が生じる充電時に主体的発生しており、FFT 解析の結果からその損傷部位は主に Li_3BO_3 であることが明らかとなった。

(4) 断面観察の結果から、 $7\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ のどちらの粒子でも損傷の主要因は正極複合体の LiCoO_2 粒子周辺の Li_3BO_3 領域で生じる微細亀裂が主要因となっていることが明らかとなり、正極複合体・電解質間の界面はく離は一部では見られたものの損傷の主要因ではなかった。

参考文献

- [1] S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka, "High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0-2$)," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3342–3345, 2011.
- [2] M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, and T. Yoshida, "Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al_2O_3 -added $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 18, pp. 7750–7754, 2011.
- [3] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, "Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 315–319, 2012.
- [4] C. Deviannapoorani, L. Dhivya, S. Ramakumar, and R. Murugan, "Synthesis of garnet structured $\text{Li}_{7+x}\text{La}_3\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.4$) by modified sol-gel method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 2, pp. 510–514, 2012.
- [5] K. Ishiguro, Y. Nakata, M. Matsui, I. Uechi, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, "Stability of Nb-Doped Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with Lithium Metal," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. A1690–A1693, 2013.
- [6] M. Huang, M. Shoji, Y. Shen, C. W. Nan, H. Munakata, and K. Kanamura, "Preparation and electrochemical properties of Zr-site substituted $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) solid electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 261, pp. 206–211, 2014.
- [7] S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, and T. Asaoka, "All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen-printing," *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 53–56, Sep. 2013.
- [8] T. Liu, Y. Ren, Y. Shen, S. X. Zhao, Y. Lin, and C. W. Nan, "Achieving high capacity in bulk-type solid-state lithium ion battery based on $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ electrolyte: Interfacial resistance," *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 349–357, 2016.
- [9] T. Okumura, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, "All-solid-state lithium-ion battery using $\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 248–252, 2016.
- [10] K. Park, B. C. Yu, J. W. Jung, Y. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Son, and J. B. Goodenough, "Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery: Interface between LiCoO_2 and Garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 21, pp. 8051–8059, 2016.
- [11] T. Liu, Y. Zhang, R. Chen, S. X. Zhao, Y. Lin, C. W. Nan, and Y. Shen, "Non-successive degradation in bulk-type all-solid-state lithium battery with rigid interfacial contact," *Electrochem. commun.*, vol. 79, pp. 1–4, 2017.
- [12] F. Han, J. Yue, C. Chen, N. Zhao, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Wang, X. Guo, and C. Wang, "Interphase Engineering Enabled All-Ceramic Lithium Battery," *Joule*, vol. 2, no. 3, pp. 497–508, 2018.

- [13] T. OKUMURA, T. TAKEUCHI, and KOBAYASHI Hironori, “Enhancement of lithium-ion conductivity for $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ by spark plasma sintering,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 125, no. 4, pp. 276–280, 2017.
- [14] M. Tatsumisago, R. Takano, M. Nose, K. Nagao, A. Kato, A. Sakuda, K. Tadanaga, and A. Hayashi, “Electrical and mechanical properties of glass and glass-ceramic electrolytes in the system $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 125, no. 6, pp. 433–437, 2017.
- [15] S.Okuda, M.Saitou, T.Hashida, H.Takahashi, “微小試験片法による金属/セラミックス複合材料の破壊靱性評価,” *日本機械学会論文集(A編)*, vol. 535, pp522-529,1991.

5 章 ナノ粒子複合体の 充放電特性と損傷挙動

5.1 はじめに

4 章でも述べた通り酸化物のバルク型全固体電池は近年になり比較的報告が増えてきている。まだ報告件数そのものがそれほど多くないということもあり、その電極、電解質の最適構成は唯一負極に Li 金属が使われることが多いくらいで決められていない。正極活物質は LiCoO_2 [1]・[2]・[3]・[4]・[5]・[6]・[7]、NMC[8]、NCM と LiFePO_4 の混合正極[9]、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ [10] など様々である。負極活物質も Li 金属[1]・[2]・[3]・[4]・[5]・[6]・[7]が使われることが多いが、一部で Si 負極[11]や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [10]などの使用例も報告されている。しかしながら多くの報告が充放電サイクル試験によって充電容量の減少が生じてしまい、長期的なサイクルを維持できている報告は一部である。この容量の減少は 4 章でも示した通り充放電サイクル試験による正極活物質の損傷に由来する可能性が高く[3]・[5]、この損傷を抑止することでサイクル特性の改善が期待できる。そこで本研究ではナノ粒子に注目した。4 章の結果から、全固体電池で生じる正極部の損傷は正極内部の正極活物質と電解質界面のはく離を主体として生じることが分かった。そのため、粒子径を細かくすることで活物質の膨張量に対し正極・電解質界面の接触表面積を増やすことができることから、応力を緩和できる可能性が存在する。本章では 2 章で作製した LiCoO_2 ナノ粒子を用いてバルク型全固体電池の作製を行い、その損傷挙動を評価した。

5.2 ナノ粒子を使った正極複合体の有効性

Fig. 5.1 に LiCoO_2 ナノ粒子と Li_3BO_3 を 90 : 10 の割合で混合した焼成した正極部の、インピーダンス試験の結果を示す。本試験は 50°C と 100°C の環境下で試験を行った。前章で記載した $7\ \mu\text{m}$ 粒子に比べ、ナノ粒子を用いることで正極部の全抵抗を大きく減少させることができた。これは粒子が小さくなったことで、 LiCoO_2 内部の Li 伝導距離が少なくなったこと、分散性が改善したことで LiCoO_2 と Li_3BO_3 間の距離が短くなったことが要因であると思われる。この事実から、全固体電池の正極部を構成する上でナノ粒子を活用することは有効であると考えられる。また極めて抵抗が低くなったことから、ナノ粒子の活用はサイクル特性の改善だけではなく充電速度の改善にも寄与する可能性が極めて高い。

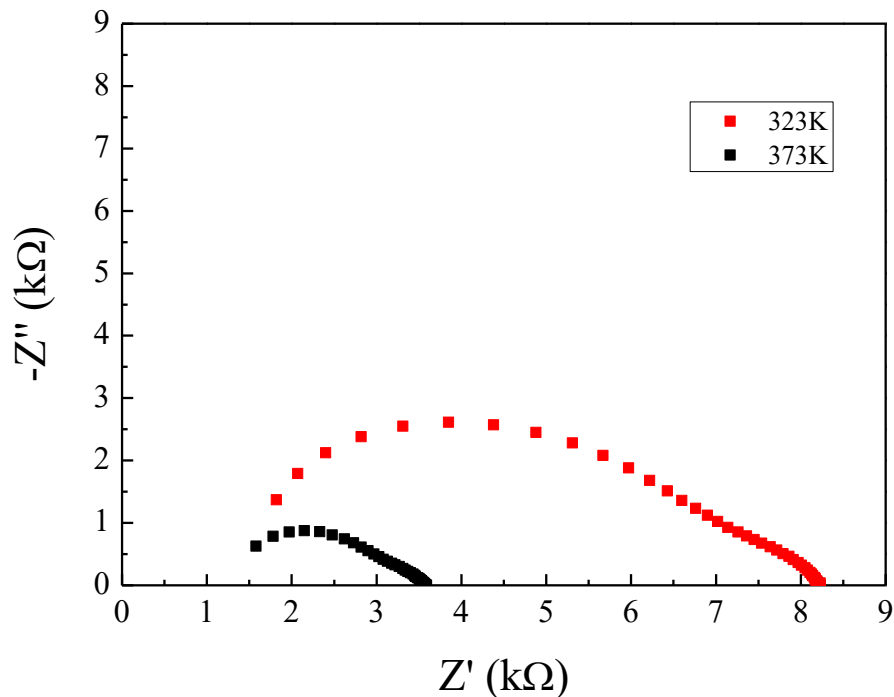


Fig. 5.1. Impedance spectroscopy of composite sintered using nanoparticle LiCoO₂

5.3 ナノ粒子を使った全固体電池の分散性の影響

粉碎して作製したナノ粒子を瑪瑙のるつぼで Li₃BO₃: LiCoO₂の割合が 70 : 30 の割合になるよう混合し、スラリーを作製した。作製したスラリーを電解質に塗布し、80 °Cの乾燥炉で2時間乾燥させた。乾燥させたサンプルを700 °Cの焼成炉で1時間焼成した。作製した全固体電池の充放電サイクル試験の結果を Fig. 5.2 に示す。初期充電時には理論容量である 138 mAh/g まで充電がされた。一方で初期放電容量は 55 mAh/g と初期充電容量の半分以下だった。また 2 サイクル目以降の充電容量は 60 mAh/g とこちらも初期充電容量の半分以下であり、サイクルが進むごとに容量が減少した。また 3 サイクル目の放電過程では放電曲線が一時的に低下する不自然な挙動を示した。Fig. 5.4 に充放電前後の正極部の断面像を示す。Fig. 5.4(a)の充放電試験前の断面像において、薄く表示されている領域が正極活物質である LiCoO₂ と Li₃BO₃ が混合した領域であり、黒く表示されている領域が Li₃BO₃ のみで構成されている領域である。Fig. 5.4(a) からわかるように LiCoO₂ と Li₃BO₃ が混合した領域と Li₃BO₃ のみの領域がはっきりと分かれていることがわかる。このことから粒子が極めて細かいために普通に混合するだけでは分散性に問題があることがわかる。Fig. 5.4(b)に充放電サイクル試験後の断面像を示す。

Fig. 5.3 に充放電試験前後の交流インピーダンス試験の結果を示す。Fig. 5.4 から LiCoO₂ と Li₃BO₃ が混合した領域と Li₃BO₃ のみで構成された領域の界面で損傷が生じていることがわか

る。これは充電時に LiCoO_2 が膨張することから、充放電による体積変化が生じない Li_3BO_3 のみで構成された領域との間で損傷が生じたものであると思われる。Fig. 5.3 に充放電サイクル試験前後での交流インピーダンス試験の結果を示す。充放電サイクル試験前は典型的な半円が観察されたのに対して、充放電サイクル試験後は抵抗値自体はむしろ低くなっているにもかかわらずランダムで不規則な結果が得られた。これは正極内部で $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ 混合領域と Li_3BO_3 のみの領域の界面で損傷が生じたために内部に多数のコンデンサが形成されたような状況になったことで交流インピーダンスの虚部成分が不規則になったものと思われる。

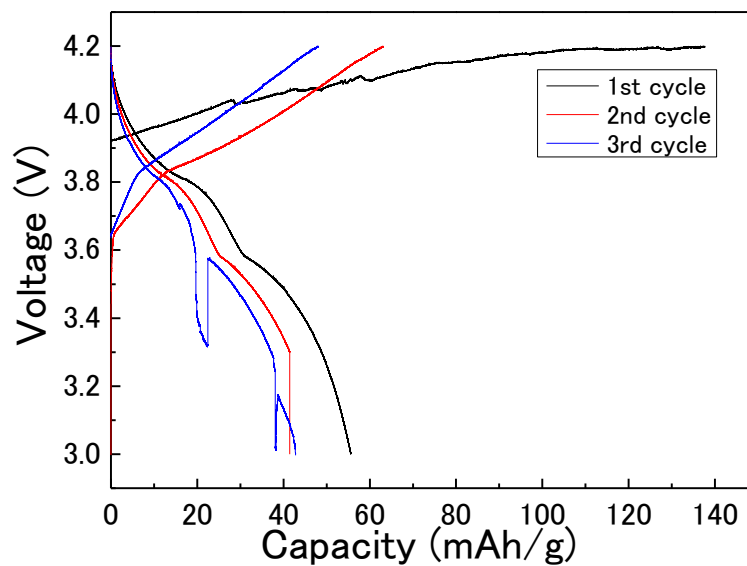


Fig. 5.2. Cycle test of composite cathode using LiCoO_2 nano particle before dispersion treatment

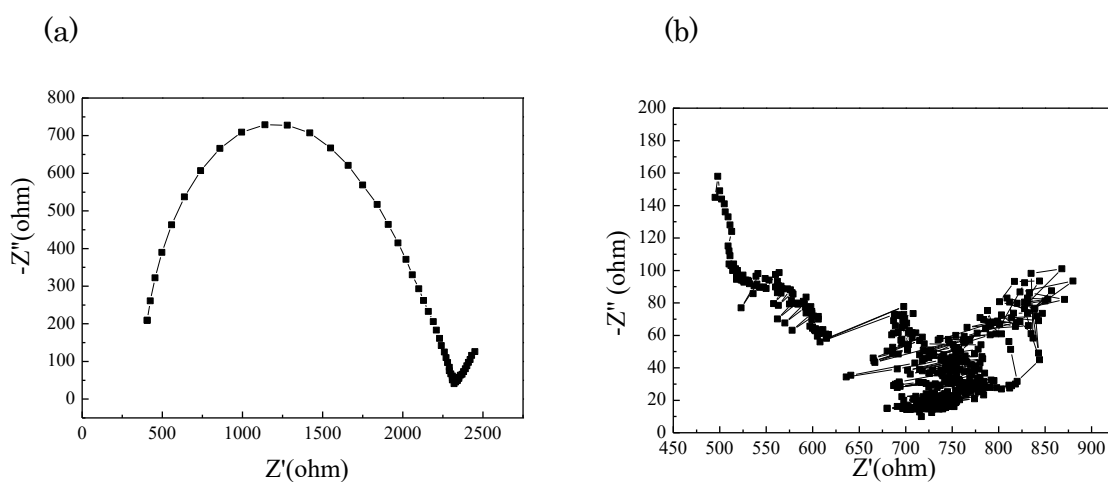


Fig. 5.3 Impedance spectroscopy of composite cathode using LiCoO_2 nano particle before dispersion treatment (a) before cycles (b) after cycles

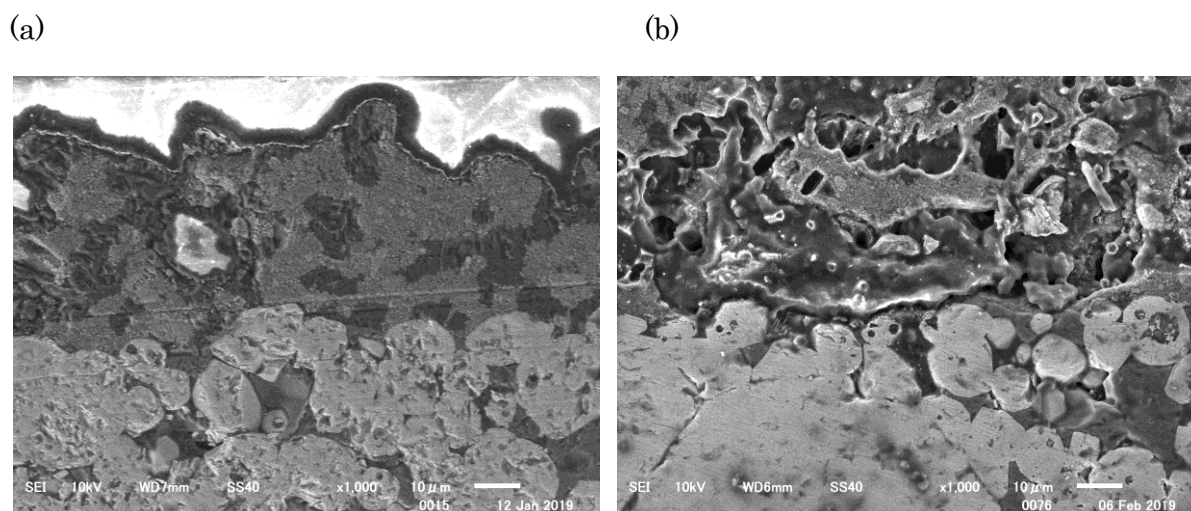


Fig. 5.4 Cross section SEM image of composite cathode using LiCoO_2 nano particle before dispersion treatment (a) before cycles (b) after cycles

5.4 40 nm 粒子における LiCoO_2 と Li_3BO_3 の組成比

前項ではナノ粒子の凝集により、ナノ粒子を含んだ領域とそれ以外の領域で別れてしまった。そこで本項ではナノ粒子の分散手法について検証した。 LiCoO_2 ナノ粒子、 Li_3BO_3 ならびに PvdF を 45 : 45 : 5 wt.% の割合で混合したのちエタノール中に混合し、マグネティックスターラを用いて 1 日混合した後、2 時間の超音波攪拌を行った。その後 80 °C の乾燥炉内でエタノールを飛ばし、NMP で湿潤させ、スラリーを作製した。作製したスラリーはマグネティックスターラを用いて 1 時間混合したのち、2 時間超音波洗浄機にかけた。Fig. 5.5 が先に述べた手法で作製した正極部である。Fig. 5.5 から均質にナノ LiCoO_2 粒子が分散していることがわかる。このように超音波を活用することでスラリー内のナノ粒子の分散性の向上に成功した。

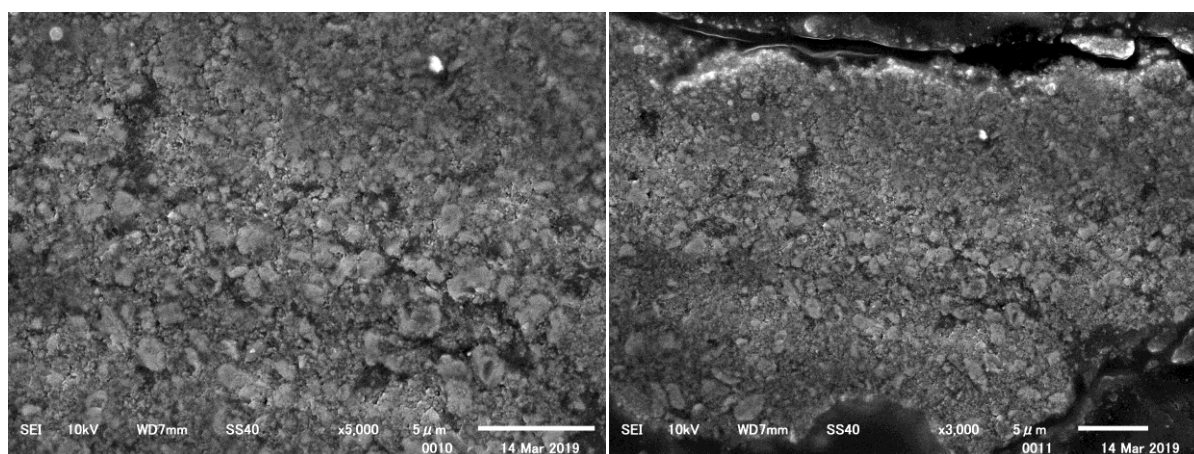


Fig. 5.5 Composite cathode using LiCoO_2 nanoparticles after dispersion treatment

Fig. 5.6 に各組成比での充放電曲線を示す。LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 100:0 wt.%ならびに LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 50:50 wt.%のサンプルはほとんど充放電が行えなかったため記載していない。

今回作製したサンプルの中で Fig. 5.6(a)の LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 95:5 wt.%の条件のものが最も特性が良かった。とくに充電曲線は 9 サイクルの試験中全く劣化が起こらなかった。放電曲線も最初の 1 サイクルは放電容量が少なかったが、それ以降は安定した放電曲線が検出された。一方で充電容量が 138 mAh/g と基準容量通りの出力が行えているのに対し、放電容量が 110 mAh/g と不可逆容量が出てしまった。不可逆容量が生じてしまう理由は現状、明確にはできていないが、電池作成時に大気中に触れるプロセスが存在することから電解質の一部に Li₃CO₂などの不純物が形成され、充電時にそちらが分解することで充電容量が高めに見積もられている可能性が存在する。Fig. 5.7 に LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 95:5 wt.%のサンプルにおける充放電前の断面像を示す。充放電サイクル試験前は Li₃BO₃内部に LiCoO₂が均質に分散していることがわかる。また LiCoO₂と Li₃BO₃の混合領域と Li₇La₃Zr₂O₁₂電解質の間を 1 μm 程度の Li₃BO₃のみの層がつないでいることがわかる。このため、熔融した Li₃BO₃が LiCoO₂と Li₇La₃Zr₂O₁₂の間に入ることで反応を抑止するバッファ相として機能しているものと思われる。また正極部をよく見ると微小ながら正極の LiCoO₂と Li₃BO₃の混合領域において Li₃BO₃のみで構成されている領域が存在している。そのため、LiCoO₂の比率は 95 wt.%以上に高められる可能性が存在する。また Fig. 5.8 に充放電サイクル後の断面像を示した。7 μm の粒子で見られたような大規模な損傷は今回見られなかった。しかしながら LiCoO₂・Li₃BO₃混合領域と Li₇La₃Zr₂O₁₂をつなぐ Li₃BO₃の領域で一部に損傷が観察された。また 7 μm の粒子で見られたような正極内部の LiCoO₂と Li₃BO₃界面の損傷は全く確認されなかった。このことからナノ粒子を活用すること正極複合体内部での損傷は抑止できることが分かった。

Fig. 5.6(b)に LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 90:10 wt.%の充放電曲線を示す。初期充電容量は 138 mAh/g と理論値通りの充電が行えたのに対し、初期放電容量は 65 mAh/g とこちらも不可逆容量が多かった。一方で LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 95:5 wt.%とはことなり、充放電サイクルが進むに連れて充電曲線は高電圧側にシフトし、放電曲線も低電圧側にシフトしていった。Fig. 5.9 に充放電サイクル前、Fig. 5.10 に充放電サイクル後の断面図を示した。充放電サイクルによって正極部と Li₇La₃Zr₂O₁₂電解質の接合部分がはく離しており、損傷が発生している。この界面はく離によって電池容量の低下を招いたものと思われる。

また LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 70:30 wt.%のサンプルも初期充電容量こそ良いものの初期放電容量が急激に減少した。それにくわえ、充放電曲線にノイズが生じ、きれいな充放電曲線は得られなかった。Fig. 5.11, Fig. 5.12 からわかる通り、LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 70:30 wt.%のサンプルにおいても充放電前後で正極部と Li₇La₃Zr₂O₁₂電解質の接合部分のはく離が生じた。これらのはく離

は粒子径を細かくすることで $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3$ 界面のはく離を抑止することができるようになったことから、 LiCoO_2 の膨張にともなう正極複合体内部の応力が損傷により解放されず、伝播したことで正極部と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 電解質の接合部分のはく離という形で現れたものと思われる。

また Fig. 5.13(a)に示すように充放電サイクル試験によって損傷の少なかった $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%の結果は充放電サイクル試験後も抵抗値の増加が比較的少なかった。その一方で大きく損傷の生じた $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.%ならびに $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.%は抵抗値の増加幅も大きかった。このことから、正極部と電解質界面のはく離を抑止することで低抵抗を実現し、電池容量の減少を抑制することができることが示された。

Fig. 5.14 に各組成比でのサイクル特性を示す。先に述べた通り、 $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%の条件のものが最も特性が良くほとんど劣化が生じなかった。とくに充電曲線は 9 サイクルの試験中全く劣化が起こらなかった。 $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.%もまた比較的サイクル特性が良く、9 サイクル後も 50 mAh/g 程度の容量を保持した。 $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.%になると充放電曲線も不安定により、容量も急速に劣化した。

Fig. 5.15 に初期充放電容量と最終サイクルの充放電容量を LiCoO_2 比で示した。この結果からもわかるように $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%に容量の最終サイクルの充放電容量の極致が存在し、 Li_3BO_3 の割合が増加するにつれて電池容量が低下していく傾向が確認できた。

Fig. 5.16 に 4 章で示した 7 μm 粒子の $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.%と 1 μm 粒子の $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%、本章で示した 40 nm 粒子の $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%の各粒子径で最も特性の良かった条件における充放電前後の抵抗値の変化を示した。7 μm 粒子と 1 μm では充放電前後で全抵抗が何倍には増加した一方で、40 nm 粒子では全抵抗がわずかに増加するにとどまっている。このことから粒子径を微細化し、ナノ粒子を活用することで損傷を抑止し、内部抵抗の増加を抑止できていることがわかる。

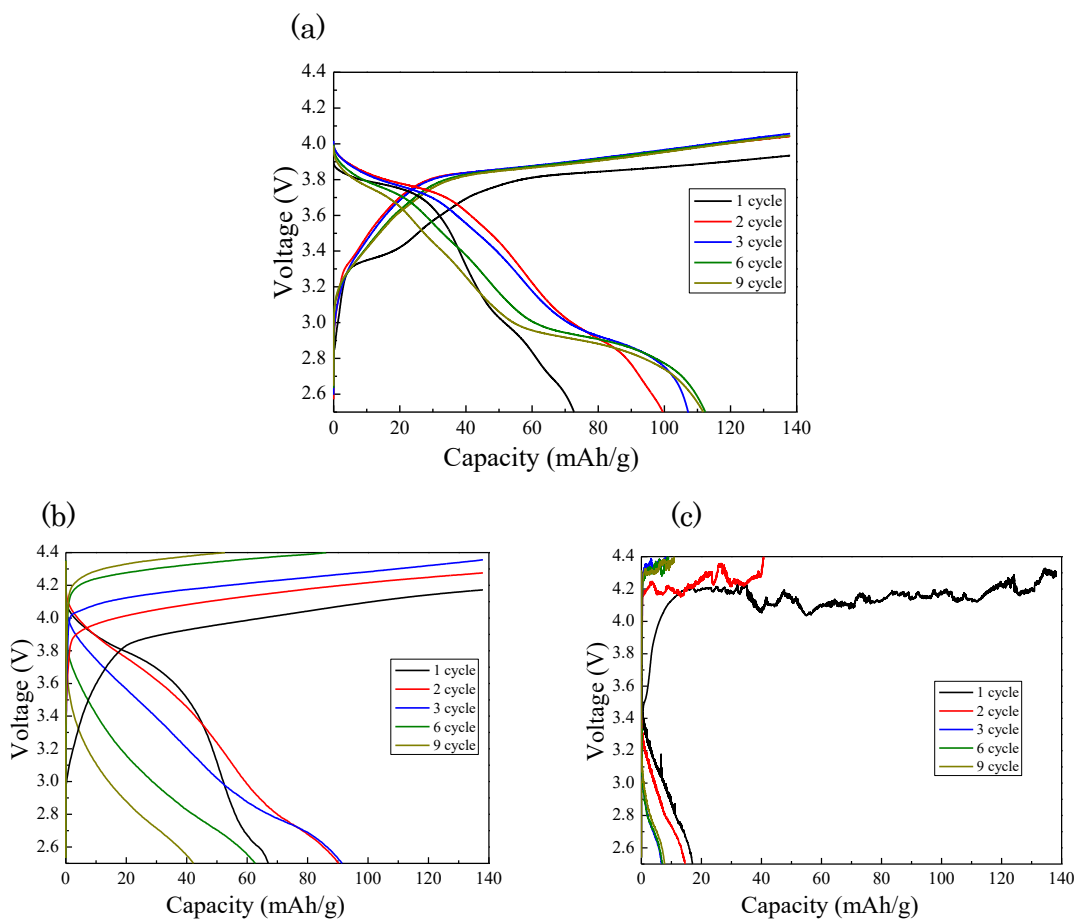


Fig. 5.6 Charge-discharge curve of nano composited cathode battery. The horizontal axis shows the capacity normalized by the weight of the LiCoO_2 cathode. (a) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%, (b) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.% and (c) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.%.

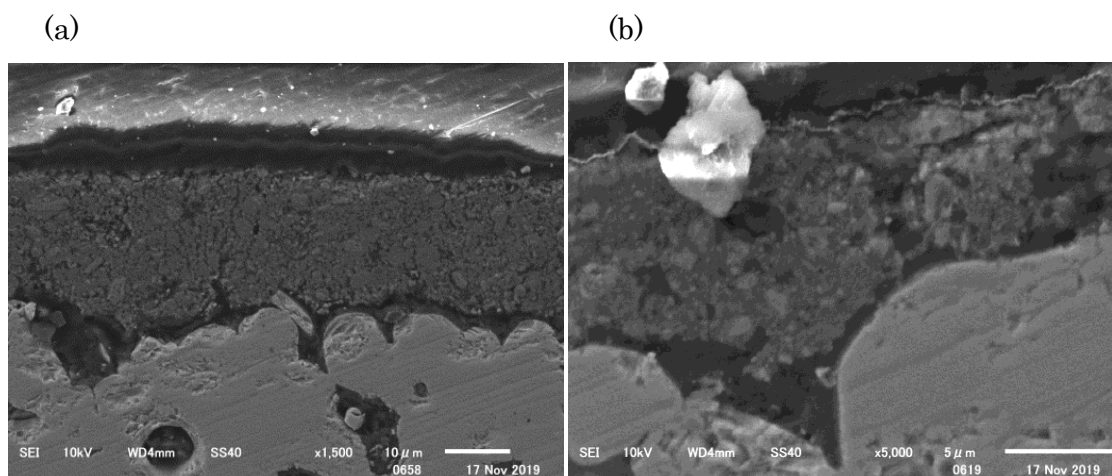


Fig. 5.7 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte before cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface

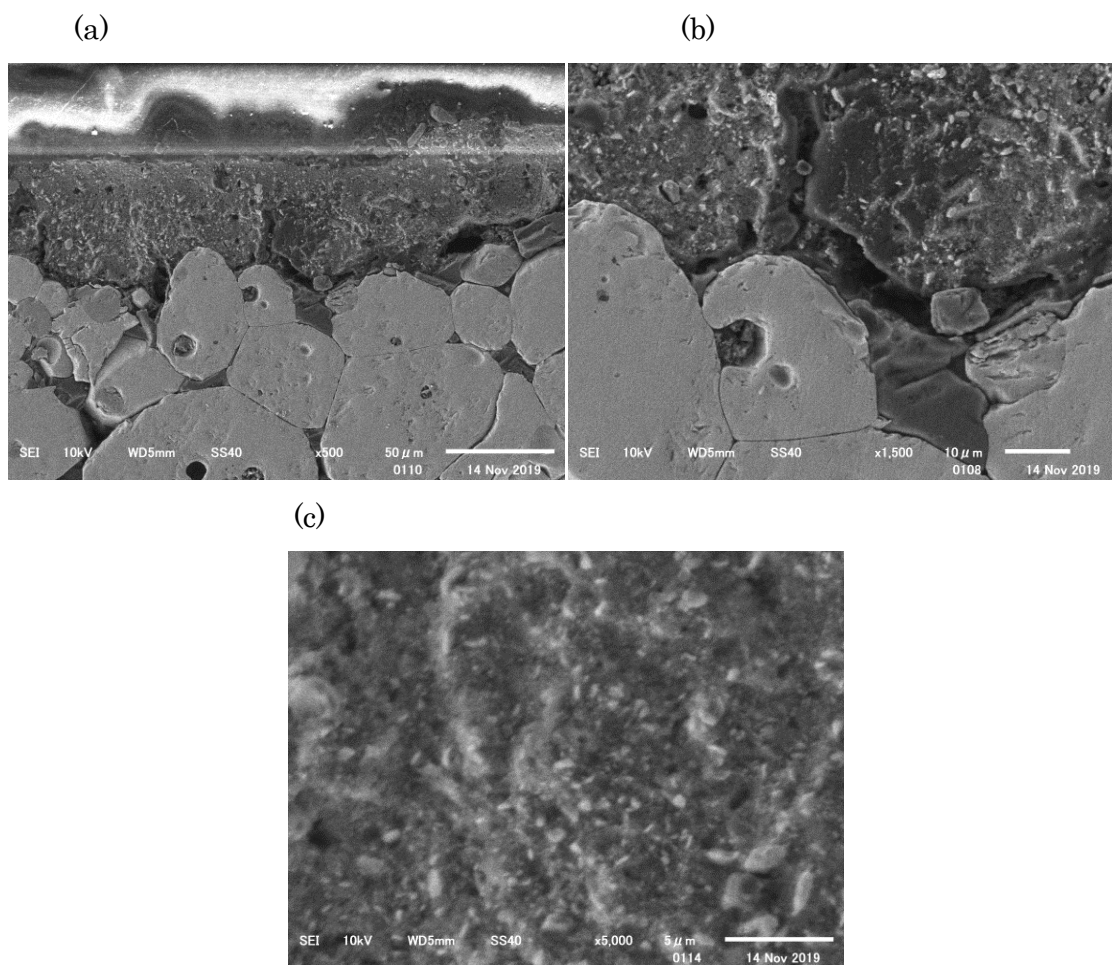


Fig. 5.8 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO₂: Li₃BO₃ = 95:5 wt.% composite layer and the Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte after cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface. (c) The magnified cathode layer

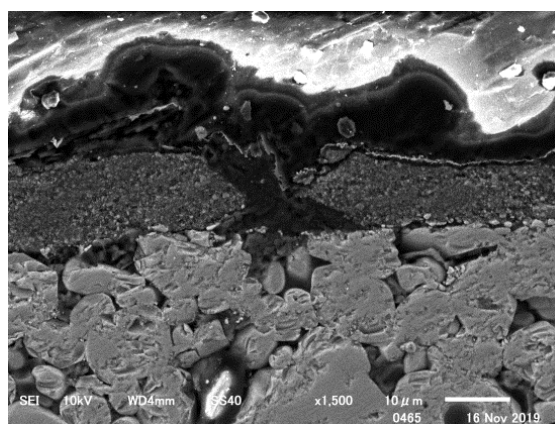


Fig. 5.9 Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO₂: Li₃BO₃ = 90:10 wt.% composite layer and the Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte before cycle test.

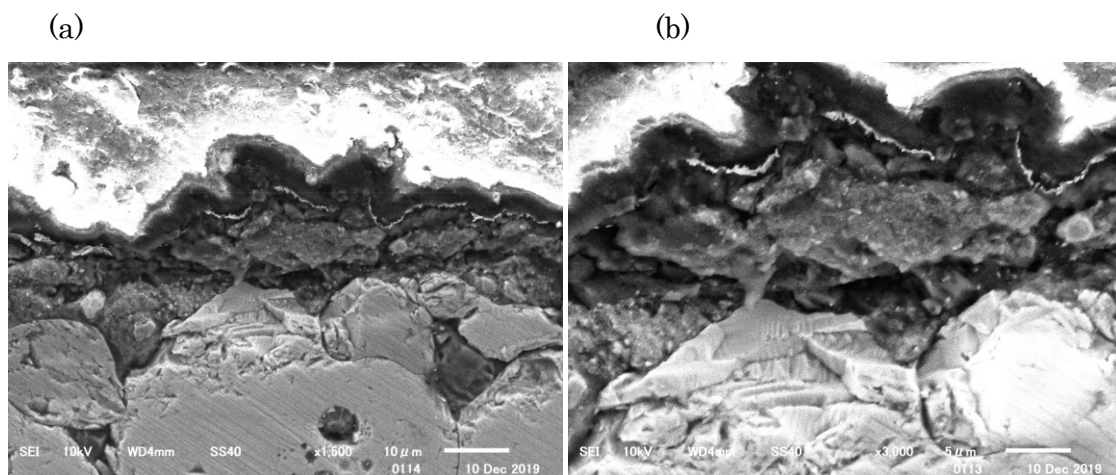


Fig. 5.10 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 90:10 wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte after cycle test. (b) The magnified cathode and electrolyte interface.

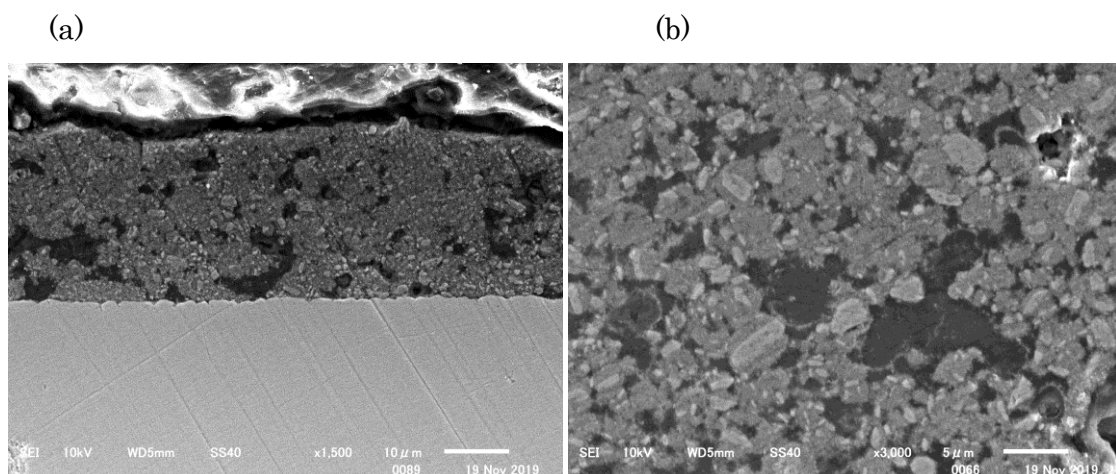


Fig. 5.11 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 70:30 wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte before cycle test. (b) The magnified cathode layer

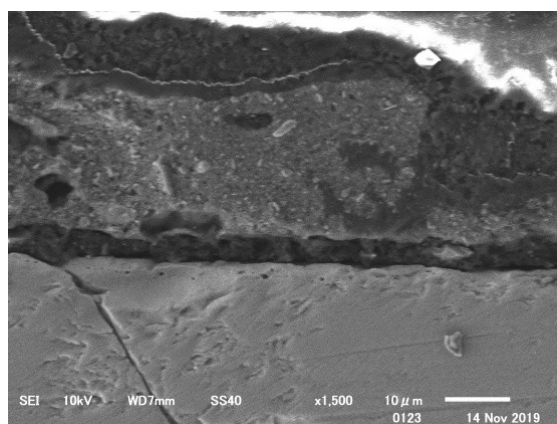


Fig. 5.12 (a) Cross sectional SEM images of the interface between the LiCoO_2 : Li_3BO_3 = 70:30 wt.% composite layer and the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte after cycle test.

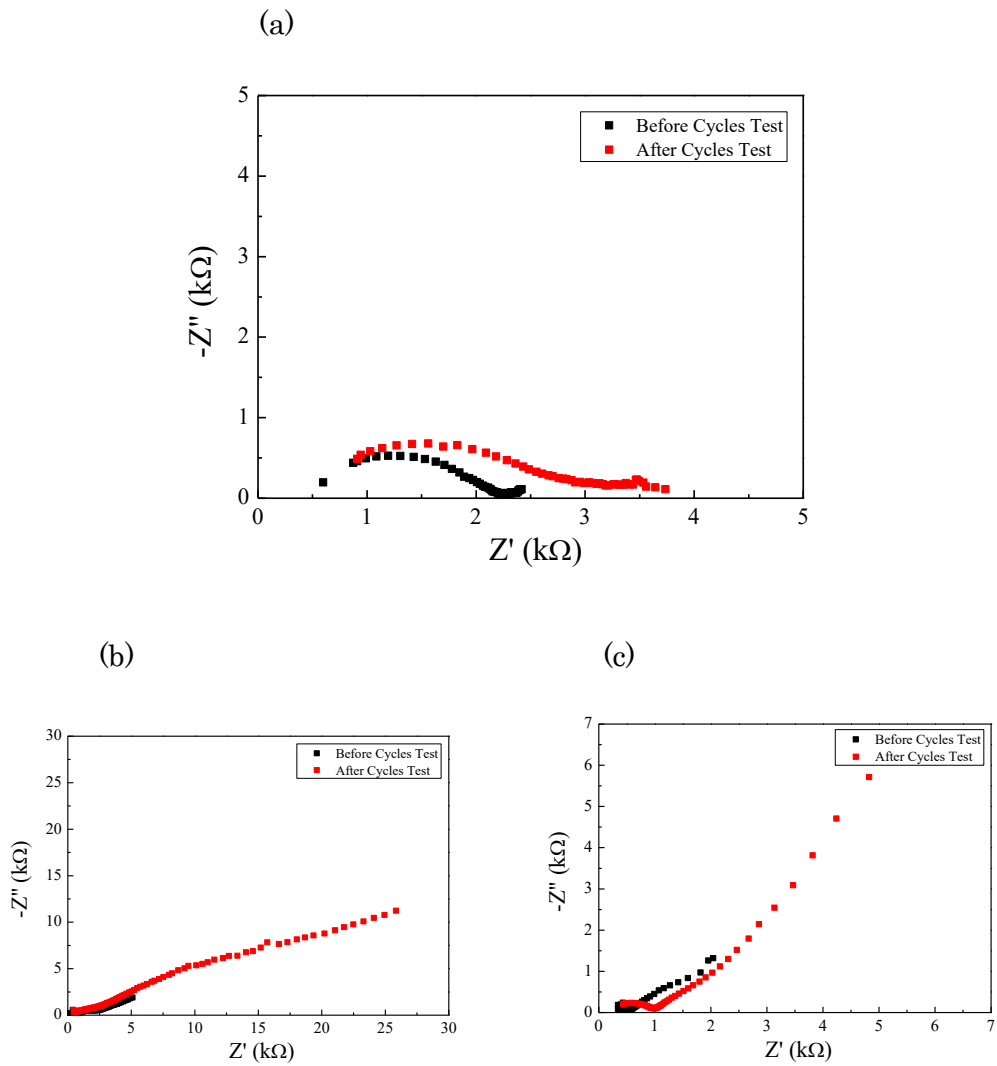


Fig. 5.13 Impedance spectroscopy of composite cathode using LiCoO_2 nano particle after dispersion treatment (a) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.%, (b) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 90:10$ wt.% and (c) $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.%.

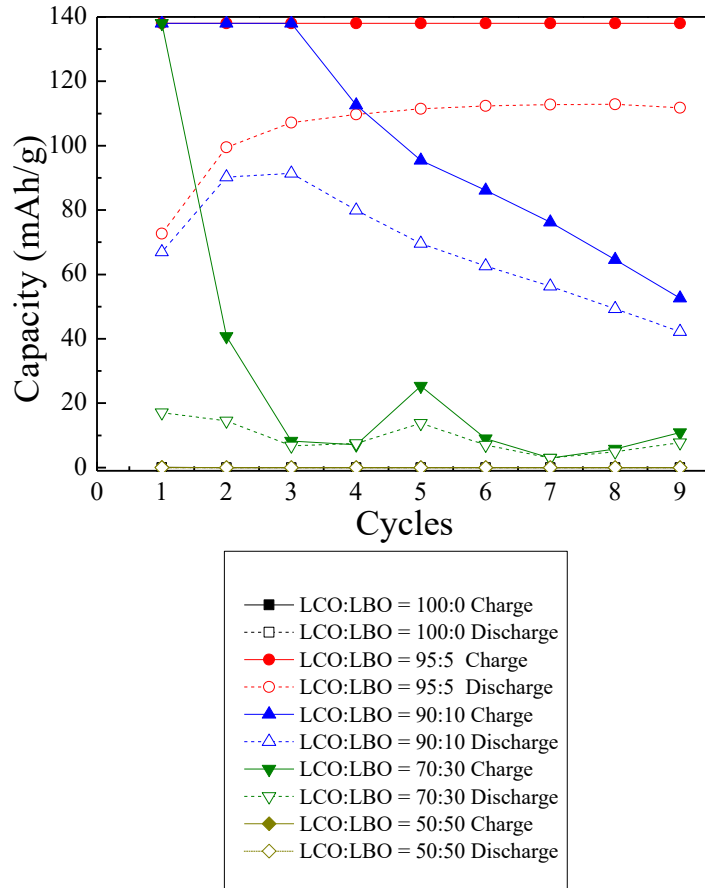


Fig. 5.14 Cycling performance of the $\text{Li} / \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} / (\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_3\text{BO}_3)$ cell at 0.1 C at 150 °C. The specific capacity was calculated based on the weight of LiCoO_2 in the cathode composite.

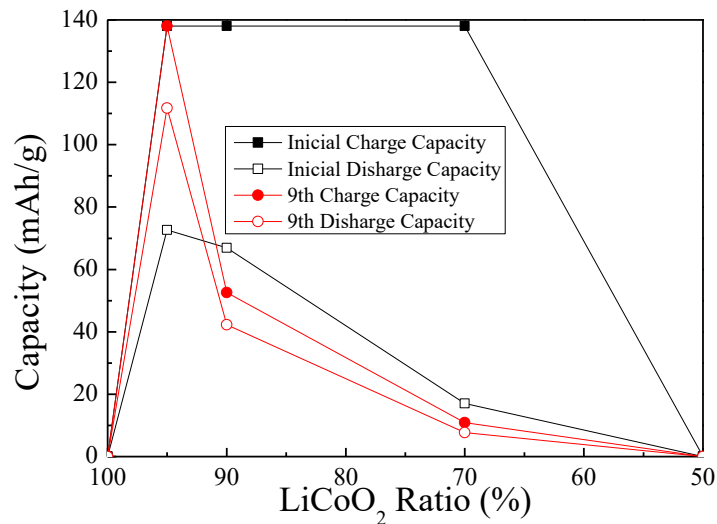


Fig. 5.15 Initial and final charge/discharge capacity per LiCoO_2 ratio

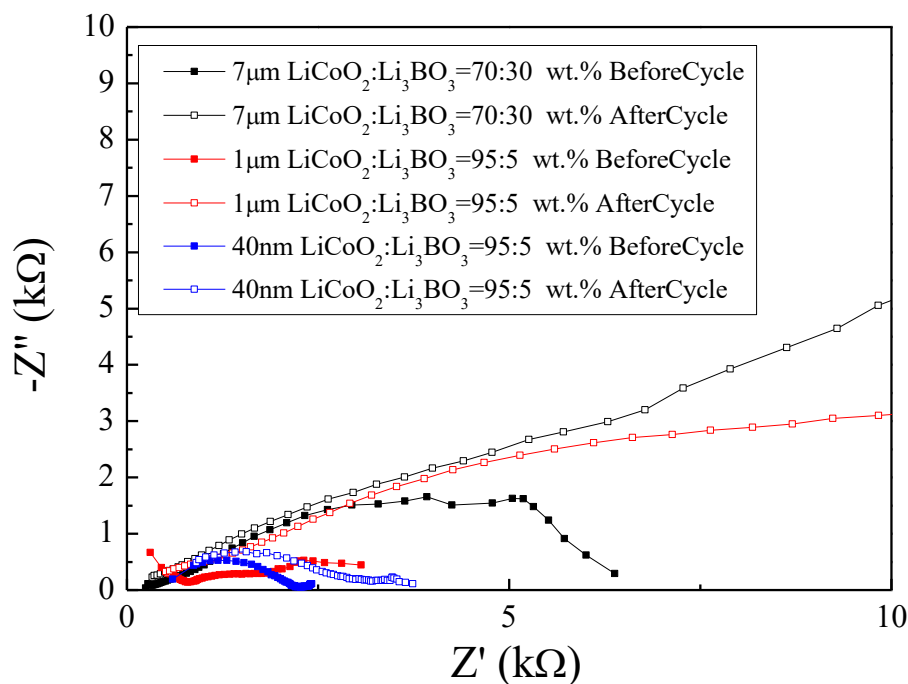


Fig. 5.16 Resistance due to difference in LiCoO₂ particle size. Refer to the data with the best cycling performance for each particle.

5.5 40nm 粒子における AE 測定

Fig. 5.16 に 40 nm 粒子の LiCoO₂: Li₃BO₃ =90:10 のサンプルの充放電サイクル試験と AE のイベント数を示す. 黒のラインが充放電曲線であり, 赤のプロット点が AE が発生した下点である. 本試験では AE 信号が全く検出されなかった. このことからマイクロ粒子で生じたような正極複合体内部での損傷はほとんど起きていないものと思われる. また正極・電解質界面で生じていたような界面はく離も損傷が微細であり, Li₃BO₃ がヤング率が小さく, 塑性変形する可能性があるために, 大きな AE 信号が検出されず, ノイズにまぎれていたために信号が検出されなかったものと思われる.

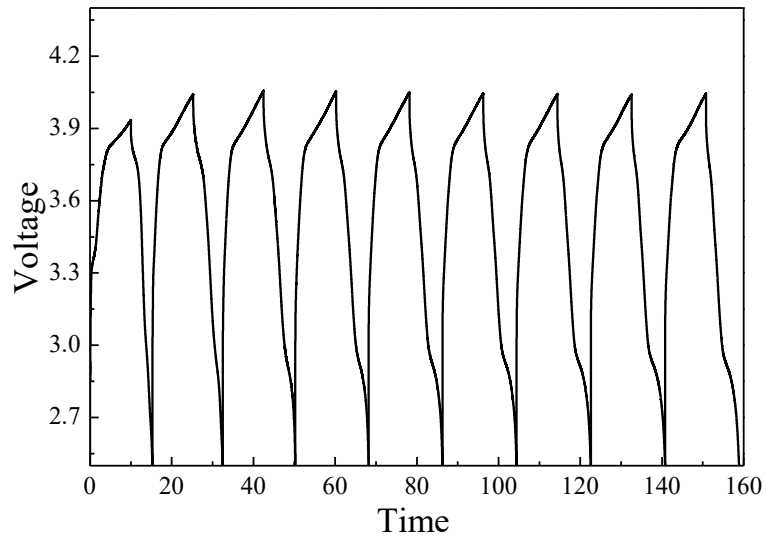


Fig. 5.16 Typical evolution of the AE number recorded during a charge/discharge cycle on the all solid battery using $7\mu\text{m}$ LiCoO_2 particle.

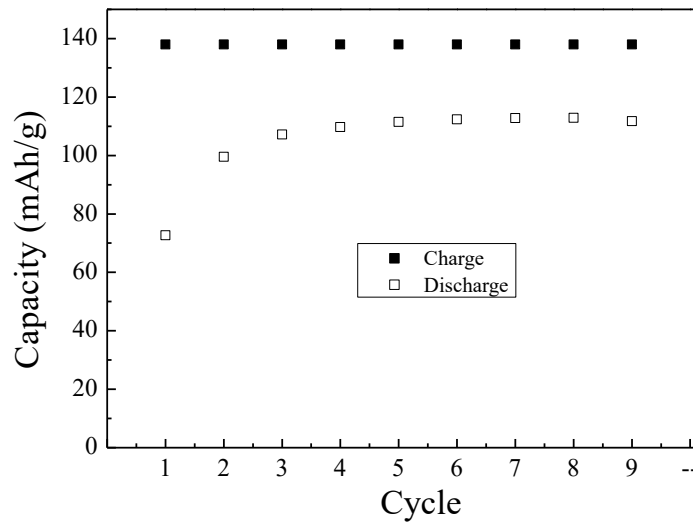


Fig. 5.17 Cycling performance of the the all solid battery using 40nm LiCoO_2 particle at 0.1C at 150°C

5.6 結論

本章ではナノサイズの LiCoO_2 を用いて Li_3BO_3 と混合した全固体電池の作製を行い、充放電サイクル試験を行うことでその正極複合体内部の損傷を明らかにし、電気化学的劣化を評価した。

(1) 40 nm の LiCoO_2 粒子を普通に混合した場合、正極複合体内部で LiCoO_2 と Li_3BO_3 の混合相と Li_3BO_3 層に分離し、その界面で損傷が生じることが分かった。

(2) 超音波を用いて分散処理を施すことで、 LiCoO_2 と Li_3BO_3 の正極複合体内部での損傷を抑止できるようになることが分かった。またそれに伴いサイクル特性も改善し、電池容量が減少しなくなった。この傾向は AE 試験の結果からも確認されており、充放電サイクル試験中に損傷による AE 信号は全く検出されなかった。

(3) ナノ粒子を活用することで正極複合体内部での損傷を抑止することができたが、その結果、 LiCoO_2 の膨張により生じた応力が開放されず、正極・電解質界面での損傷が一部で生じるようになった。

参考文献

- [1] S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, and T. Asaoka, "All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen-printing," *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 53–56, Sep. 2013.
- [2] T. Liu, Y. Ren, Y. Shen, S. X. Zhao, Y. Lin, and C. W. Nan, "Achieving high capacity in bulk-type solid-state lithium ion battery based on $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ electrolyte: Interfacial resistance," *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 349–357, 2016.
- [3] T. Okumura, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, "All-solid-state lithium-ion battery using $\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 248–252, 2016.
- [4] K. Park, B. C. Yu, J. W. Jung, Y. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Son, and J. B. Goodenough, "Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery: Interface between LiCoO_2 and Garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 21, pp. 8051–8059, 2016.
- [5] T. Liu, Y. Zhang, R. Chen, S. X. Zhao, Y. Lin, C. W. Nan, and Y. Shen, "Non-successive degradation in bulk-type all-solid-state lithium battery with rigid interfacial contact," *Electrochem. commun.*, vol. 79, pp. 1–4, 2017.
- [6] F. Han, J. Yue, C. Chen, N. Zhao, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Wang, X. Guo, and C. Wang, "Interphase Engineering Enabled All-Ceramic Lithium Battery," *Joule*, vol. 2, no. 3, pp. 497–508, 2018.
- [7] T. OKUMURA, T. TAKEUCHI, and KOBAYASHI Hironori, "Enhancement of lithium-ion conductivity for $\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ by spark plasma sintering," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 125, no. 4, pp. 276–280, 2017.
- [8] T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W. C. West, Y. Yamamoto, and Y. Iriyama, "Preparation of thick-film electrode-solid electrolyte composites on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and their electrochemical properties," *J. Power Sources*, vol. 303, pp. 65–72, 2016.
- [9] H. Xie, C. Li, W. H. Kan, M. Avdeev, C. Zhu, Z. Zhao, X. Chu, D. Mu, and F. Wu, "Consolidating the grain boundary of the garnet electrolyte LLZTO with Li_3BO_3 for high-performance $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ hybrid solid batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 36, pp. 20633–20639, 2019.
- [10] K. Yoshima, Y. Harada, and N. Takami, "Thin hybrid electrolyte based on garnet-type lithium-ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for 12 V-class bipolar batteries," *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 283–290, 2016.
- [11] N. Ohta, S. Kimura, J. Sakabe, K. Mitsuishi, T. Ohnishi, and K. Takada, "Anode Properties of Si Nanoparticles in All-Solid-State Li Batteries," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 7005–7008, 2019.

6 章正極複合体での機械的損傷の抑止と正極活物質の高充填化

6.1 はじめに

4 章ではマイクロ粒子を活用した正極複合体の全固体電池を作製し、充放電サイクル試験を行うことでその損傷挙動と容量の低下を確認した。またその損傷は正極複合体の LiCoO_2 と Li_3BO_3 の界面での損傷が多く、一方で粒子径を小さくすることで、 Li_3BO_3 の損傷が抑止された。5 章においては粒子径をさらに細かくしたナノ粒子を活用することにより、正極複合体内部での損傷を抑制することに成功した。これらの結果から、充放電サイクル試験中に正極複合体における損傷を抑止するための必要要件を各材料の機械的特性と、粒子径、SOC などの関係から検証した。また本研究では粒子径を細かくすることで LiCoO_2 の充填密度を上げることに成功している。既存の報告では LiCoO_2 の理論容量は正極の全質量中に含まれる LiCoO_2 の重量で容量を除することで理論容量を算出するが、実用上は LiCoO_2 以外の Li_3BO_3 などの粒子も存在し、それらの比率が高まることで相対的に重量エネルギー密度や体積エネルギー密度が低下していくことになる。そのため可能な限り LiCoO_2 の充填量を高めることは電池セルの電池容量を増加させる意味でも重要である。そこで本章では 4 章、5 章の充放電サイクル試験の傾向から、 LiCoO_2 充填量を増加させるための方法論について検証した。

6.2 微小粒子化による損傷抑止とサイクル特性の改善

Fig. 6.1 に各粒子径での初期充放電容量を示している。40 nm の粒子は放電時に徐々に容量が増加していったことから例外的に最も放電容量が高かった点を採用している。本研究では平均粒子径を細かくすることでサイクル特性の大幅な改善が見込めた、4 章で述べたようにマイクロオーダーの粒子径の場合、 LiCoO_2 の膨張による Li_3BO_3 の立て亀裂の発生と $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ 界面での剥離が生じるためである。ナノ粒子にすることでそれらの正極内部の粒子間で生じる損傷を抑制できたことからサイクル特性が改善した。一方で平均粒径 40 nm のナノ粒子を用いた場合、正極部内部の粒子間損傷が起きないために応力が伝播し、正極部と電解質部の界面の損傷が起きていくことが観察された。40 nm のナノ粒子で最も特性の良かった $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95 : 5$ のサンプルでも一部損傷が生じ始めていたことから、今後さらに長期的なサイクル特性を改善するためには正極部と電解質部の界面接合強度を上げる必要があると思われる。

充放電中に、分散している活物質粒子と電解質の間に化学膨張係数の差があると充放電に伴う Li の脱離・挿入の際に、活物質粒子内および活物質粒子のまわりに化学膨張にともなう応力が発生し、この応力が大きい場合には粒子周りに微細クラックが生じることになる。

Li の脱離・挿入にともなう化学膨張による微細クラックの発生条件は以下のとおりである。

$$\sigma^2 D \geq K$$

ただし

$$\sigma = \frac{\alpha_{\text{chSE}}\Delta c_{\text{SE}} - \alpha_{\text{chAM}}\Delta c_{\text{AM}}}{\frac{1 + \nu_{\text{SE}}}{2E_{\text{SE}}} + \frac{1 - \nu_{\text{AM}}}{E_{\text{AM}}}}$$

D は分散している活物質粒子の粒子径, α_{ch} は化学膨張係数, Δc は移動した Li のモル数, K は定数, 添字 SE および AM はそれぞれ固体電解質および活物質を示している. この式から $\sigma^2 D$ が K の定数を超えることで微細クラックが生じることから微細クラックが生じる限界粒径 D_c が存在することになる.

Table6.1 に正極複合体で用いられる正極材料・ならびに電解質材料の機械的特性を示す.

Li_3BO_3 の物性データが見つからなかったため, スモールパンチ試験により算出したヤング率を使用した. LiCoO_2 では充電時に Li が 0.5 まで脱離することが知られており, その際に結晶格子が 2 % 程度膨張することが知られている. そのため $\Delta c = 0.5$ とした. その際の LiCoO_2 の化学膨張係数 α_{chAM} は 0.04 である. また Li_3BO_3 は充電前後で体積の変化が起こらないことから, α_{chSE} は 0 である.

よって

$$\sigma = \frac{\alpha_{\text{chSE}}\Delta c_{\text{SE}} - \alpha_{\text{chAM}}\Delta c_{\text{AM}}}{\frac{1 + \nu_{\text{SE}}}{2E_{\text{SE}}} + \frac{1 - \nu_{\text{AM}}}{E_{\text{AM}}}} = \frac{0 - 0.02}{\frac{1 + 0.37}{2 \times 44.73} + \frac{1 - 0.24}{191}} = -0.9668(\text{GPa})$$

そのため

$$1.08 \times D_m \geq K$$

本研究では中央値の粒径が 7 μm , 1 μm , 40 nm の 3 つの条件で充放電サイクル試験を行い, 7 μm , 1 μm の二つの粒子では損傷が生じ, 40 nm では微細クラックの形成が抑止できたことから, 本研究で作製した LiCoO_2 と Li_3BO_3 の複合正極の K の定数は以下の範囲になると考えられる.

$$1.482 \geq K \geq 0.046 (\text{MPa}^2 \cdot \text{m})$$

Fig. 6.2 に活物質粒子周りでの微小亀裂の発生条件を示した. K の値を Li_3BO_3 の破壊靱性値の 2 乗で計算したラインを示した. 実験で得られた正極複合体内部で損傷の有無を受ける約 1 μm 上に $\sigma^2 D$ のラインが存在しており, この前後で損傷の有無が分けられるものと思われる.

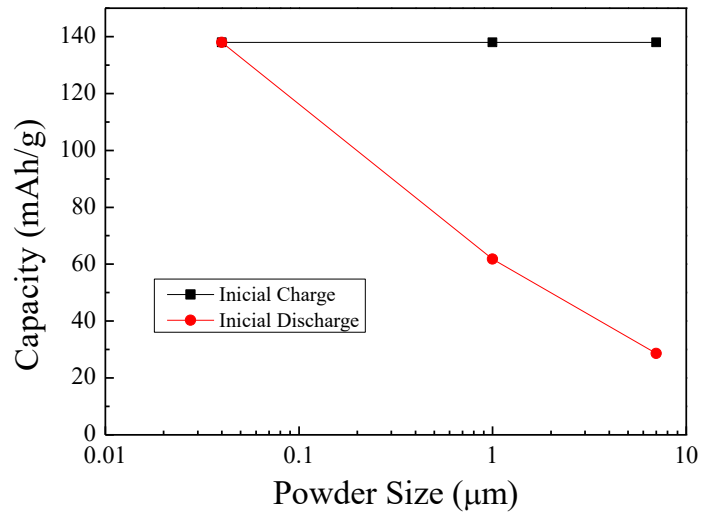


Fig. 6.1 Initial charge / discharge capacity at each particle size

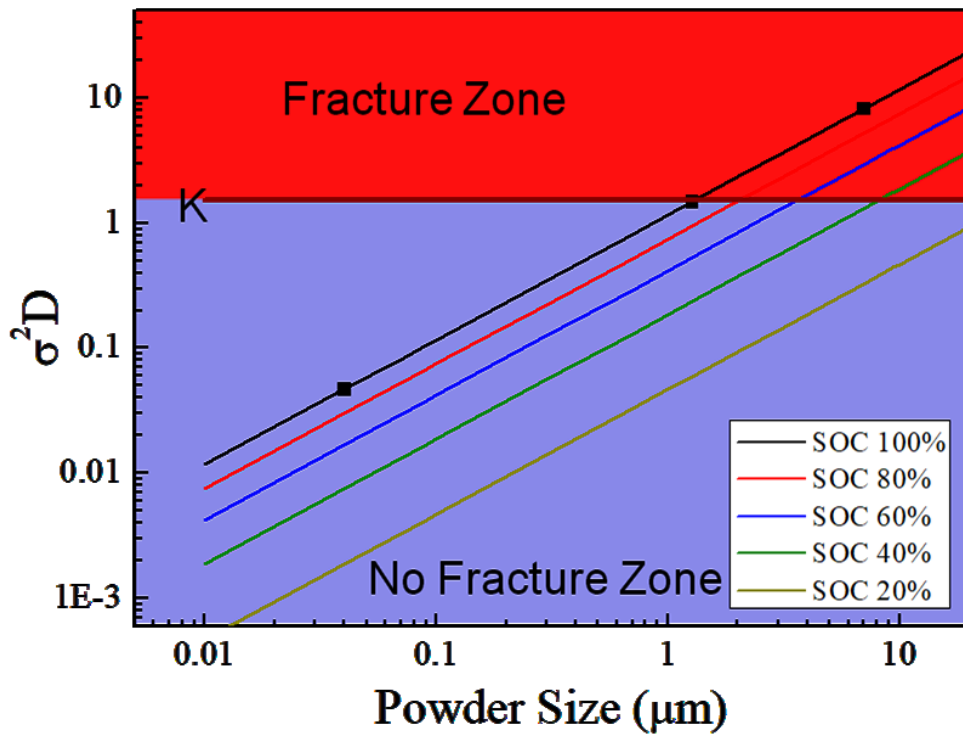


Fig. 6.2 Conditions of generation micro cracks in $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ cathode composite

Table 6.1 に代表的な正極材料として LiCoO_2 と NMC を示したが、正極活物質の種類によって充電による化学膨張係数の正負が異なる。正極活物質の化学膨張係数が正の場合、充電時に正極活物質が膨張することから、正極活物質を覆う固体電解質は引張応力を受けることで Fig. 6.5(a) のように固体電解質に亀裂が生じる。それに対し化学膨張係数が負の場合、充電過程で正極活物質が収縮することから、Fig. 6.5(b) のように正極活物質粒子と固体電解質間のはく離が生じることになる。Li イオンの電導パスの影響を考えた場合、固体電解質で生じる亀裂よりも、正極活物質粒子と固体電解質間のはく離のほうが悪影響が大きいと考えられるため、機械的観点では化学膨張係数が正の材料を使うことが望ましい。一方で Fig. 6.3 に示すように、 LiCoO_2 と NMC532 の膨張率を比較すると LiCoO_2 が 0.5 まで Li イオンを引き出す場合 2%程度膨張するのに対し、NMC532 で同様の Li 量を充電により引き出した場合、-1%程度収縮することになる。体積変化率そのものが半分になることから、 σ^2D は 4 分の 1 になることから、4 倍程度まで粒子径が大きくても問題ないことになる。このように満充電するのではなく化学膨張量の変化に合わせて、充電量を制御することで損傷を抑制しつつ、充電深度を限界まで高めることが可能になると思われる。また示した正極材料ならびに電解質材料の特性からわかるように材料によって機械的特性が異なる。特に電解質材料は材料ごとの差が大きい、 σ の式から、固体電解質のヤング率は小さく、ポアソン比は大きいことが望ましい、Table 6.1 からわかるように、 Li_3BO_3 に Li_2SO_4 を混合することでヤング率を下げるができることが報告されている一方で、Fig. 6.4 に示すように、 Li_2SO_4 を 10%以上混合することでイオン導電性が低下することが報告されている。このように、電解質の電気化学的特性と機械的特性の両方を考慮したうえで電解質材料の最適な材料の選択を行うことが、全固体電池の正極部の損傷を抑止する上で重要になる。正極活物質に NMC、固体電解質に $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ [1] を活用した正極複合材料の活物質粒子周りでの微小亀裂の発生条件を Fig. 6.6 に示した。 $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ の破壊靱性値のデータが報告されていないことから本研究の Li_3BO_3 の実測値を使用した LiCoO_2 と Li_3BO_3 の場合、損傷を抑制するためには、200 nm 以下の粒子径が必要だったが、正極活物質に NMC、固体電解質に $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ [1] を活用した正極複合材料の場合、4 μm まで粒子径を大きくすることができる

Table 6.1 Mechanical properties of each material

Compound	Young's modulus	Poisson's ratio	Fracture toughness	Chemical expansion coefficient	Testing method
LiCoO ₂ [2]	191±10 GPa	0.24		0.02	NanoIndentation
NMC(532)[3]	198 GPa	0.25		-0.03[4]	NanoIndentation
Li ₃ BO ₃	41.11 GPa		1.279 MPa · m ^{1/2}		SP test
Li ₂ B ₄ O ₇ [5]	71.6 GPa	0.28	0.7 MPa · m ^{1/2}	0	NanoIndentation
90Li ₃ BO ₃ ·10Li ₂ SO ₄ [1]	53.1 GPa	0.37		0	ultrasonic pulse-echo
40Li ₃ BO ₃ ·60Li ₂ SO ₄ [1]	45.0 GPa	0.34		0	ultrasonic pulse-echo
30Li ₃ BO ₃ ·70Li ₂ SO ₄ [1]	46.2 GPa	0.36		0	ultrasonic pulse-echo
20Li ₃ BO ₃ ·80Li ₂ SO ₄ [1]	33.0 GPa	0.38		0	ultrasonic pulse-echo
γ-Li ₃ PO ₄ [6]	103.4 GPa	0.26		0	First Principles Calculations

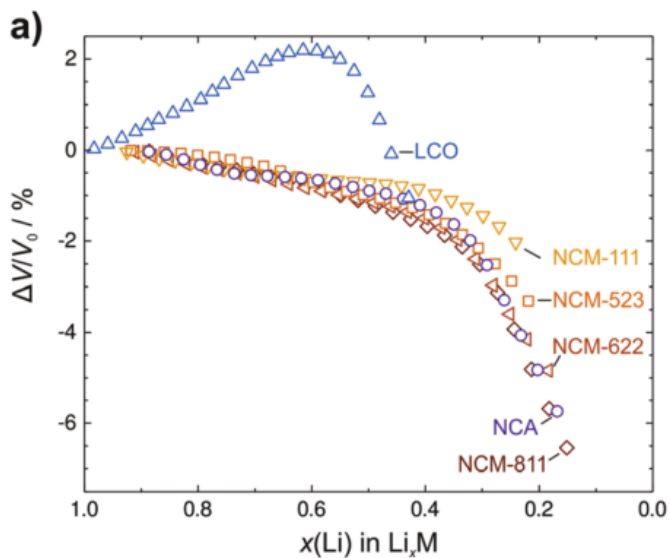


Fig. 6.3 The unit cell volume obtained from crystallographic data versus the state of lithiation of positive electrode materials.[4].[7].[8]

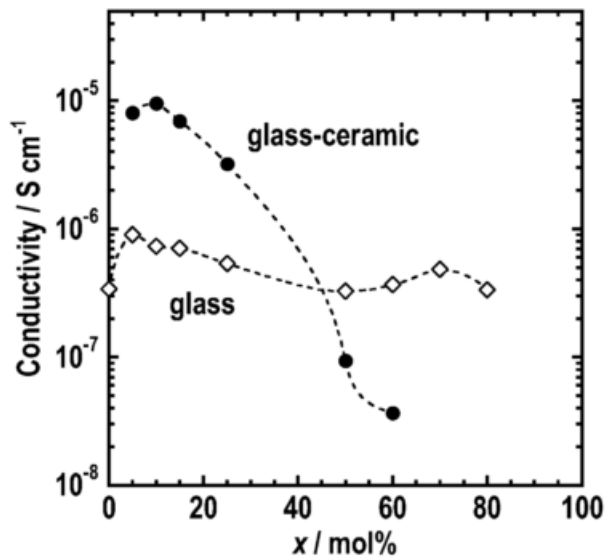


Fig. 6.4 Composition dependence of electrical conductivity at room temperature for the $(100-x)\text{Li}_3\text{BO}_3-x\text{Li}_2\text{SO}_4$ glasses and glass-ceramics.[1]

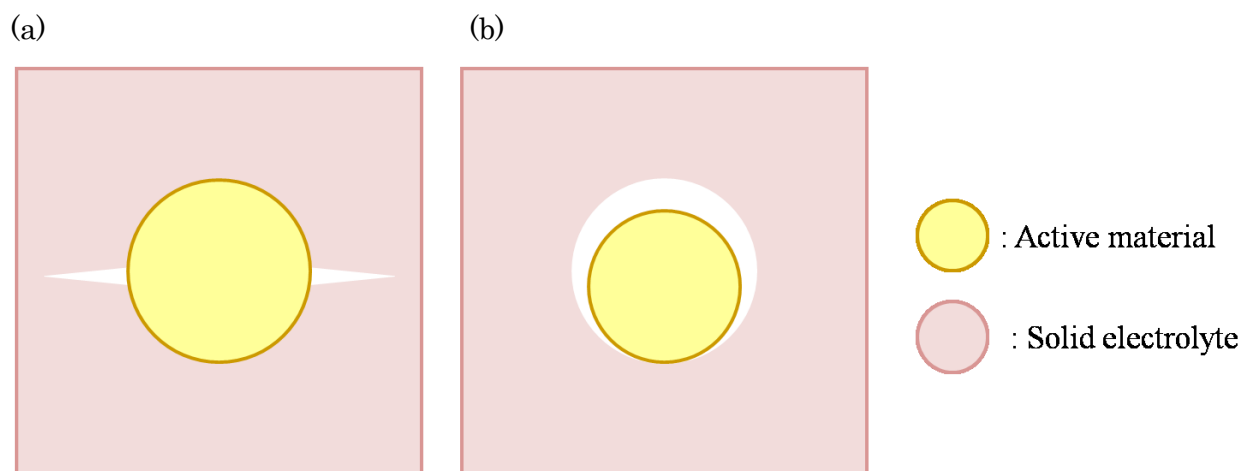


Fig. 6.5 Damage model due to difference in chemical expansion coefficient (a) Positive chemical expansion coefficient (b) Negative chemical expansion coefficient

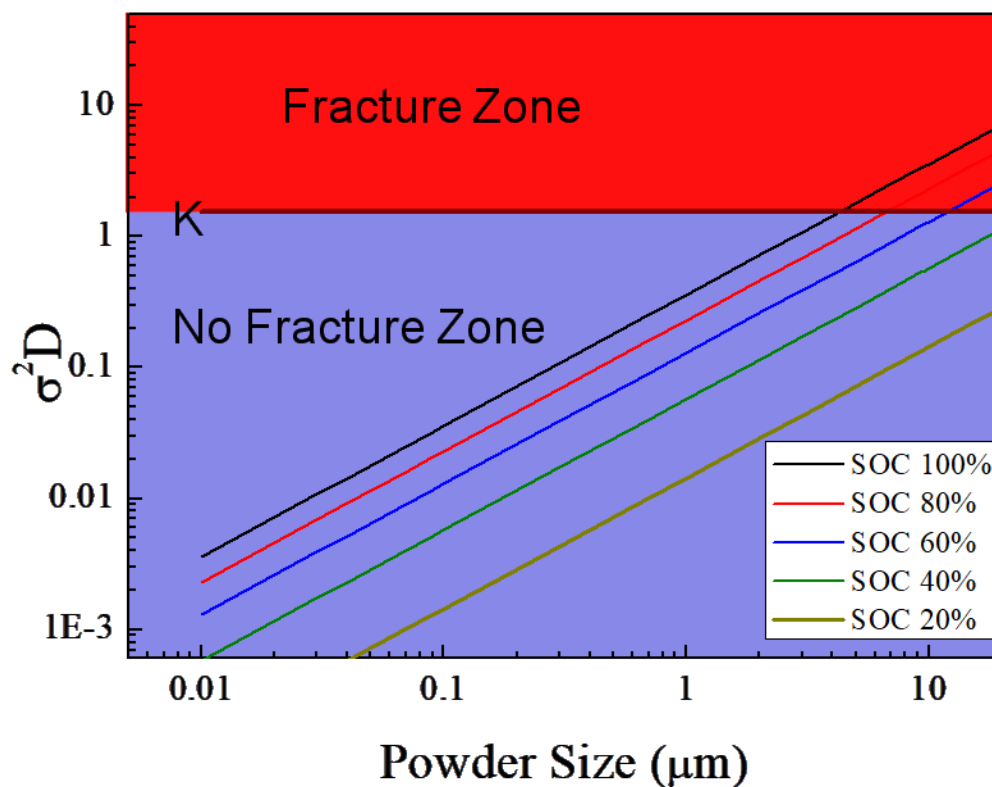


Fig. 6.6 Conditions of generation micro cracks in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 \cdot 90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ cathode composite

6.3 正極複合層における LiCoO_2 充填密度の改善

Fig. 6.7 に各粒子サイズにおける充放電サイクル試験で最も良い性能をだした LiCoO_2 割合を示した。中央値が約 $7 \mu\text{m}$ の粒子は $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70 : 30$ の時に最も特性が良く、中央値が約 $1 \mu\text{m}$ の粒子は $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95 : 5$ 、中央値が約 40 nm の粒子は $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95 : 5 \text{ wt.}\%$ の条件で最も特性が良かった。

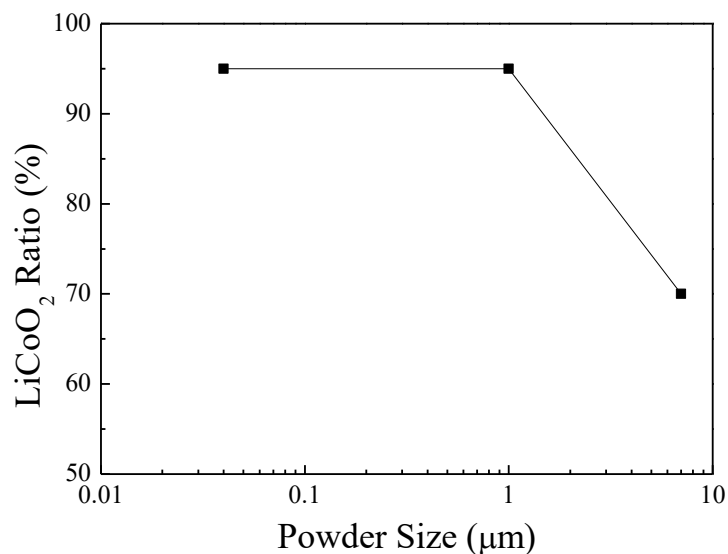


Fig. 6.7 Best LiCoO₂ ratio for each particle size

仮に LiCoO₂ が同一の粒子径の球状粒子とした場合、LiCoO₂ 粒子を正方配列すると、理論上、正極複合体内部では正極粒子が等間隔に並んでおり、その間を Li₃BO₃ が充填していることになる。Fig. 6.8 に同一粒子径の場合の複合層正極のモデルを示す。

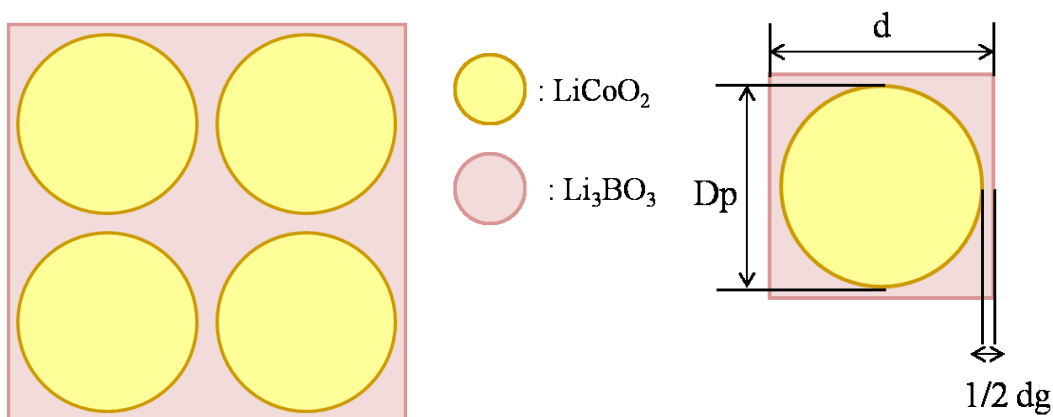


Fig. 6.8 Model of composite cathode when LiCoO₂ particles are circular particles of the same diameter

dg が粒子・粒子間を埋めている Li₃BO₃ の幅であり、 D_p が LiCoO₂ の粒子径、 d が LiCoO₂ の粒子を内包する立方体容の幅である。Li₃BO₃ は電子絶縁性材料であり、固体電解質の中で比較的イオン導電性が低いことから理想的な正極複合層を形成する場合、極力 LiCoO₂ が隣接しており、Li₃BO₃ の幅 dg が短いことが望ましい。

立方体の体積分率 = 充填率 ϕ は以下の式で表されるが、

$$\phi = \frac{\pi D_p^3}{6 d^3}$$

理想的な正極複合層構造を考えると、

$$d = D_p$$

となるため、

$$\phi = \frac{\pi D_p^3}{6 D_p^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52$$

Table に各粒子の密度を、Table に本研究のサンプルを vol.%へ換算した結果を示す。

Table 6.2 Density of each particle

	密度
LiCoO ₂	4.976 g/cm ³
Li ₃ BO ₃	2.091 g/cm ³

Table 6.3 Conversion table of weight ratio and volume ratio of LiCoO₂ and Li₃BO₃

LiCoO ₂ wt.%	Li ₃ BO ₃ wt.%	LiCoO ₂ vol.%	Li ₃ BO ₃ vol.%
100	0	100	0
95	5	88.9	11.1
90	10	79.1	20.9
70	30	49.5	50.5
50	50	29.6	70.4

LiCoO₂ が球状単一粒子径で形成されていると考えると理論上 LiCoO₂ の最大充填量は 52% である。wt.%に換算した場合 LiCoO₂: Li₃BO₃ = 70:30 wt.%が最も近い。このことから、LiCoO₂ の割合が 70 wt.%を超えた場合、正極部では Li₃BO₃ の充填が行えず、Li の電導パスが減少することから性能が低下し、逆に 70 wt.%を下回った場合、Li₃BO₃ の領域 dg が増加することから Li イオン電導距離が伸びることからこちらも性能が低下するはずである。

しかしながら、中央値が約 7 μ m の粒子は LiCoO₂ : Li₃BO₃ = 70 : 30 の時に最も特性が良く

この傾向に一致したものの、中央値が約 $1\ \mu\text{m}$ の粒子と中央値が約 $40\ \text{nm}$ の粒子は LiCoO_2 : $\text{Li}_3\text{BO}_3=95 : 5\ \text{wt.}\%$ の条件で最も特性がよく、もっと LiCoO_2 を高密度に充填できていることになる。

この理由は粒子径が単一ではなく、ある程度の幅があるためであると思われる。Fig. 6.9 に LiCoO_2 粒子が高密度に充填された複合正極モデルを示す。

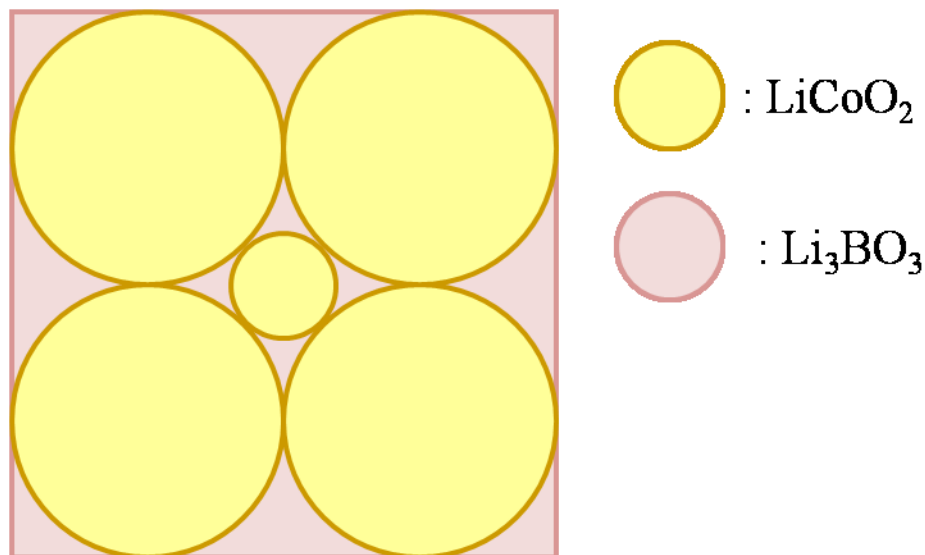


Fig. 6.9 Composite cathode model highly filled with LiCoO_2 particles

モデルに示すように LiCoO_2 粒子で囲まれた Li_3BO_3 領域に微小粒子の LiCoO_2 が侵入することで高密度化が可能であると思われる。周囲の大きな LiCoO_2 の粒子径を 1 とした場合、小さな LiCoO_2 の粒子径は 0.4 である。Table に本研究で使用した LiCoO_2 粒子の最小粒子径、ならびに最大粒子径を示す。Table 6.4 に示すように、本研究で使用した粒子は厳密に同一の粒子径を持つサンプルを使用したわけではなかった。各粒子で上位 20 % の割合の粒子を抽出し、その中で最小の粒子径とその粒子径の正方配列した粒子間への侵入可能最大粒子サイズ、侵入可能粒子割合を Table 6.5 に示した。この結果でも粉砕を行っていない約 $7\ \mu\text{m}$ の粒子は侵入可能粒子の割合が 14.4 % ともっとも低かった。それに対し約 $1\ \mu\text{m}$ の粒子は侵入可能粒子割合が 51.4 %、 $0.04\ \mu\text{m}$ の粒子では 41.3 % と非常に高かった。このことから約 $7\ \mu\text{m}$ の粒子では粒子サイズの幅が少なく、均質な粒子であることから、基礎骨格を形成する粒子・粒子間に侵入するような微細粒子が少ないために、 Li_3BO_3 の比率が多く必要になったものと思われる。それに対し、約 $1\ \mu\text{m}$ の粒子と $0.04\ \mu\text{m}$ の粒子では正極複合体の基礎骨格を形成する比較的大きな粒子間に侵入する微細粒子が多かったことから、 Li_3BO_3 の比率が少なく LiCoO_2 の充填率を大きくすることができたものだとおおわれる。これらの知見から、なるべく電解質である Li_3BO_3 間の距離が短くし、活物質である LiCoO_2 の充填率を上げるためには、ある程度粒子径に幅を持たせることが有効である。

Table 6.4 Particle size of LiCoO₂ particles used in this study.

	最小粒径	最大粒径	中央値
As-deposited LiCoO ₂	1.1 μm	18.6 μm	6.72 μm
Crushed after 3h LiCoO ₂	0.1 μm	8.7 μm	1.27 μm
Crushed after 36h LiCoO ₂	0.01 μm	0.40 μm	0.04 μm

Table 6.5 Intrusion possible particle size.

	As-deposited LiCoO ₂	Crushed after 3h LiCoO ₂	Crushed after 36h LiCoO ₂
上位 20%最小粒子サイズ	9.26 μm	2.13 μm	0.088 μm
侵入可能粒子サイズ	3.70 μm	2.02 μm	0.0352 μm
侵入可能粒子比率	14.4 %	51.4 %	41.3 %

6.4 結論

(1) 充放電サイクル中に正極複合体で生じる損傷は粒子径を小さくすることで抑止することが可能であり、その亀裂発生条件 K は正極活物質に化学膨張量、ヤング率、ポアソン比、正極部で使用する固体電解質のヤング率、ポアソン比、破壊靱性値の値を用いて推測することが可能であることを示した。リチウムイオン電池では充電量 SOC を制御することが可能であるから、作製条件に応じて SOC を調整することで著寿命な電池の作製が行えるものと思われる。

(2) 次に正極複合構造を作製する上で LiCoO₂ の充填率は電池容量を増加させる上で非常に重要な課題である。本研究では比較的広い範囲の粒子径を用いることで可能な限り高い充填率をほこることが明らかとなった。

(3) 以上の結果から最適な全固体電池の複合正極を作製する上で重要なことは、可能な限り微細な粒子を活用したうえで、幅広い粒子径の正極活物質を使用することが最も望ましい、また現在あまり注目されていないが、正極内で使用するような固体電解質の機械的特性も損傷を抑止するうえで非常に重要な指標になるものと思われる。

参考文献

- [1] M. Tatsumisago, R. Takano, M. Nose, K. Nagao, A. Kato, A. Sakuda, K. Tadanaga, and A. Hayashi, “Electrical and mechanical properties of glass and glass-ceramic electrolytes in the system $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 125, no. 6, pp. 433–437, 2017.
- [2] E. J. Cheng, N. J. Taylor, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, “Elastic properties of lithium cobalt oxide (LiCoO_2),” *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 5, no. 2, pp. 113–117, 2017.
- [3] R. Xu, H. Sun, L. S. De Vasconcelos, and K. Zhao, “Mechanical and structural degradation of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode in Li-ion batteries: An experimental study,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 13, pp. A3333–A3341, 2017.
- [4] R. Koerver, W. Zhang, L. De Biasi, S. Schweidler, A. O. Kondrakov, S. Kolling, T. Brezesinski, P. Hartmann, W. G. Zeier, and J. Janek, “Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials—on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 8, pp. 2142–2158, 2018.
- [5] K. Das, C. Karthik, K. B. R. Varma, and U. Ramamurty, “Nano- and micro-indentation studies on lithium borate-barium bismuth niobate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 32, pp. 3793–3798, 2008.
- [6] Z. Deng, Z. Wang, I. H. Chu, J. Luo, and S. P. Ong, “Elastic properties of alkali superionic conductor electrolytes from first principles calculations,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 2, pp. A67–A74, 2016.
- [7] L. De Biasi, A. O. Kondrakov, H. Geßwein, T. Brezesinski, P. Hartmann, and J. Janek, “Between Scylla and Charybdis: Balancing among Structural Stability and Energy Density of Layered NCM Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 47, pp. 26163–26171, 2017.
- [8] A. O. Kondrakov, A. Schmidt, J. Xu, H. Geßwein, R. Mönig, P. Hartmann, H. Sommer, T. Brezesinski, and J. Janek, “Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 6, pp. 3286–3294, 2017.

第7章 結言

本件研究では酸化物型、バルク型全固体電池を作製した、充放電サイクル試験を行うことで、その損傷挙動を明らかにすると主に、その損傷を抑止するための方法論の提示を行った。第2章では全固体電池で使用する各粒子の合成方法と、 LiCoO_2 粒子の機械的粉碎処理により、微細粒子の作製と、モデル電池として LiCoO_2 のみを使用した全固体電池の作製を行った。また AE 測定を行うことで LiCoO_2 損傷時の信号を検出した。3章では LiCoO_2 : Li_3BO_3 : $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の各温度域での反応性を確認し、最適な焼成条件の模索を行った。4章ではマイクロ LiCoO_2 粒子を用いた全固体電池を作製し、充放電特性と、その損傷挙動を観察した。また、同時に AE 測定を行い、充電時に出る AE 信号が LiCoO_2 単体の時の信号とは異なり、損傷挙動から Li_3BO_3 の損傷による AE 信号であることを明らかにした。5章ではナノ粒子を使った全固体電池の作製を行った。それにより正極体内部での損傷形態がどのように変化するかを観察した。6章では4章、5章の結果を踏まえ、粒子径が正極複合体の損傷形態へと与える影響について述べた。また LiCoO_2 や Li_3BO_3 といった複合体で構成された正極を LiCoO_2 充填密度を改善させるための方策についても述べた。

第1章

全固体リチウムイオン二次電池の特にバルク型全固体電池の研究動向を紹介するとともに本研究の目的と論文の構成について述べた。

第2章

バルク型全固体電池で使用される粉末の合成方法とその特性について述べた。作製した LiCoO_2 , Li_3BO_3 , $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は既存のレファレンスパターンによく似たピークを示した。また作製した LiCoO_2 粉末を正極部に使用して全固体電池の作製も行った。作製した全固体電池は低速充電を行ったにもかかわらず理論容量の10分の1以下の容量だった。しかしながらそれに関わらず、比較的多くの AE 信号が観察された。それらの AE 信号は充電時に発生しており、 LiCoO_2 の充電による膨張過程で損傷が生じた。

第3章

LiCoO_2 , Li_3BO_3 , $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のそれぞれの化学的安定性を調べるために、それぞれの材料を1:1 mol.%で混合焼成することで、その反応性を調べた。 LiCoO_2 と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は600 °C以下では反応しないものの、700 °C以上になると反応し、不純物の形成が行われた。一方で LiCoO_2 と Li_3BO_3 , $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と Li_3BO_3 は何度で昇温しても別の結晶構造の不純物は生成しなかった。しかしながら Li_3BO_3 と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の接合には700 °Cの焼成温度が必要だったこ

とから、 LiCoO_2 と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が反応しないようにバッファ相として Li_3BO_3 を入れたうえで 700°C で可能な限り低温で焼成が最適な条件と思われる。

第 4 章

マイクロ LiCoO_2 粒子を用いて LiCoO_2 と Li_3BO_3 の複合正極の全固体電池を作製し、充放電サイクル試験を行うことでその損傷挙動を観察した。その損傷は主に LiCoO_2 周りの Li_3BO_3 はく離する形で起きていた。サイクル特性も 3 サイクル目には急激に充放電容量が減少し、基準容量の 2 割以下になってしまった。同時に行った AE 測定では信号数は少ないものの 2 章と同様に充電時に損傷の発生が観察されており、充電時、 LiCoO_2 の膨張時に損傷が生じていることが明らかとなった。一方で FFT 解析の結果などから、損傷部は LiCoO_2 ではなく、 Li_3BO_3 であることも明らかとなった。また SP 試験やビッカースインデンテーション試験により Li_3BO_3 の機械的特性について明らかにした。その特性から Li_3BO_3 は塑性変形をする可能性が存在し、そのことから AE 信号が検出されづらかった可能性が存在することを明らかにした。

第 5 章

ナノ LiCoO_2 を用いて全固体電池の作製を行った。ナノ粒子を粉末同士を混合してスラリーを作製することで凝集が起これ、 LiCoO_2 と Li_3BO_3 の複合領域と Li_3BO_3 の領域に分かれてしまい、充放電サイクル試験によって 2 相界面で損傷が生じることが明らかとなった。そのためナノ粒子を活用する場合分散性が最も重要な要素になる。このナノ粒子の分散は超音波処理により達成でき、作製した電池は $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 95:5$ wt.% で非常に良いサイクル特性を示した。またサイクル特性が非常に良かった条件では損傷が生じた電池に比べ、充放電後の抵抗値の増加も少なかった。一方で $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_3\text{BO}_3 = 70:30$ wt.% などの条件では正極複合体内部の損傷こそ起こらなかったものの、正極複合体内部で亀裂発生が生じないことから、応力が伝播し、正極・電解質界面でののはく離が確認されるようになった。

第 6 章

本章では 4 章、5 章の結果をもとに、 LiCoO_2 粒子周りで微細クラックが生じないための条件を模索した。 Li の脱離・挿入にともなう化学膨張による微細クラックの発生条件は以下のとおりである。

$$\sigma^2 D \geq K$$

ただし

$$\sigma = \frac{\alpha_{\text{chSE}} \Delta C_{\text{SE}} - \alpha_{\text{chAM}} \Delta C_{\text{AM}}}{\frac{1 + \nu_{\text{SE}}}{2E_{\text{SE}}} + \frac{1 - \nu_{\text{AM}}}{E_{\text{AM}}}}$$

本研究で使用した LiCoO_2 並びに Li_3BO_3 のヤング率ならびにポアソン比, 化学膨張係数によるクラックの発生条件が導き出され, 4 章, 5 章での各粒子径での充放電試験での損傷挙動, 40 nm の粒子径の場合損傷が生じず, 1 μm の場合損傷が生じることから, K が以下の範囲内であると推察された.

$$1.482 \geq K \geq 0.046 \text{ (MPa}^2 \cdot \text{m)}$$

ビッカースインデンテーション試験により求めた Li_3BO_3 の破壊靱性値から計算した値もこの範囲内に入っており, 今回算出した K は妥当な値であることを示した.

また LiCoO_2 の充填率を改善するための方法についても検証した. 粒子径が単一の球形粒子が正方配列した場合の LiCoO_2 充填率は理論値でも 52 vol.%だが本研究ではそれ以上の充填率に成功した. その理由として, 単一粒子ではなく粒子径に幅が存在するためであると考えられる. 以上の結果から, 正極複合体構造を構成する上で可能な限り, 細かく, 広い範囲の粒子径を使用することが最も望ましいことが明らかとなった. また固体電解質材料についても現状はイオン導電性の改善に焦点を当て研究がなされているが, 今後はサイクル特性を改善するため機械的特性を考慮する必要があると言える.

謝辞

本博士学位論文は、様々な方々のご支援により書き上げることができました。ここにお世話になった方々への感謝の意を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、東北大学大学院工学研究科附属先端材料強度科学研究センター 橋田俊之教授には修士課程ならびに博士課程の6年間、終始温かいご指導、ご助言ならびにご鞭撻を賜りました。

研究指導教員である東北大学大学院工学研究科附属先端材料強度科学研究センター 佐藤一永准教授には親身にご指導とご討論を賜りました。また研究に必要な設備の導入や外部との積極的な交流をご支援いただきましたこと誠に感謝しております。

橋田俊之教授、佐藤一永准教授のお二人には研究指導のみならず、精神的な面でも多大なご配慮をいただき、公私ともに大変お世話になりましたこと深く感謝しております。

本論文を御校閲いただき、貴重なご助言をいただきました、東北大学多元物質科学研究所雨澤浩史教授、東北大学大学院環境科学研究科 川田達也教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構 桑田直明主幹研究員に深く感謝申し上げます。

東北大学研究推進・支援機構 河村純一特任教授、桑田直明主幹研究員には修士課程の時から幾度も電池に関するご助言をいただき、また充放電試験装置やAE測定装置を始めとした多くの装置をお貸しいただいたこと厚く御礼申し上げます。

また継続してグローブボックスや充放電試験装置をお貸しいただき、一部設備を置かせていただきました東北大学多元物質科学研究所 Arunkumar Dorai 助教授に心より感謝の意を表します。

東北大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻 白須圭一准教授にはSEMを始めとした多くの実験・評価装置の使用方法をご丁寧にご指導いただきましたこと深く感謝しております。

東北大学多元物質科学研究所 小俣孝久教授、佃諭志助教授には実験設備の管理の面でご協力いただきましたこと厚く御礼申し上げます。

東北大学大学院工学研究 坂本正学術研究員、加藤誠一技術補佐員には試験装置の作製、解析プログラムや試験サンプルの作製において、多くのご助力をいただいたことを深く感謝します。

また複雑な事務手続きに多くのご支援をいただき、公私にわたり様々なご相談に乗っていただいた鈴木南枝技術補佐員、大友智恵事務補佐員に深く感謝します。

研究を遂行する上で多くの実験に多大なるご協力いただいた奥山航平氏(法務省)、大内康弘氏、柳田航輝氏、呉夢婷氏にも厚く御礼申し上げます。

スモールパンチ試験や応力状態の解釈を行う上で実験のご協力をいただいた黄怡暉氏にも深く感謝します。

また同時期に博士課程に在籍し、ディスカッションなどを通じて知識を深めていただいた、国立研究開発法人産業技術総合研究所 石垣範和氏に深く感謝します。

最後に,学位取得のために研究ならびに論文執筆の間,多くの激励と協力をいただきました両親,姉,祖父母ならびに友人に心より感謝いたします.

令和2年1月14日 吉田尚生