

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2010

課題番号：21686066

研究課題名(和文) 全固体リチウム二次電池の界面微細構造とイオン伝導特性

研究課題名(英文) Microstructure and Ionic Conductivity of Electrode/Electrolyte Interfaces in All Solid-State Lithium Secondary Batteries

研究代表者

岸田 恭輔 (KISHIDA KYOSUKE)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20354178

研究成果の概要(和文)：

LLT 固体電解質と LiCoO_2 正極からなるモデル系を用いて、結晶性固体電解質/正極界面の微細構造と電気化学特性の相関を解明することを目的とした基礎研究を行い、電解質として結晶性材料を用いる場合は、単結晶を用いた配向制御あるいは多結晶材料のへき開特性を利用した配向制御と、電解質表面へのイオン照射といった表面処理を併用することが、電気化学特性および構造安定性の向上のために有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Microstructure and electrochemical properties of various lithium lanthanum titanate (LLT) / LiCoO_2 assemblies were investigated in order to establish some ways to improve battery performance of all solid-state lithium secondary batteries by controlling the interface microstructure. We have revealed that the battery performance can be drastically improved by introducing very thin amorphous layers at the interface and also by controlling the geometrical configuration of the layered structure of LiCoO_2 through the control of the surface orientation of the crystalline electrolytes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	18,200,000	5,460,000	23,660,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
総計	21,500,000	6,450,000	27,950,000

研究分野：材料物性

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：全固体リチウム二次電池，固体/固体ヘテロ界面，透過電子顕微鏡法，界面物性，固体イオニクス，格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池の安全性、安定性、信頼性の向上策の一つとして、不燃性の固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池が提案されている。この場合、サイクル特性や内部抵抗などの電池特性は、固体電解質や電極材料そのものの特性だけでなく、全固体電池特有の固体電解質/固体電極界面の構造と物性により大きく左右される。したがって、全固体電池の実用化には高い構造安定性を有し、同時にイオン伝導特性に優れた固体/固体へ

テロ界面構造制御法の確立が必須となる。しかしながらこれまでのところ結晶性固体電解質/固体電極界面については、各種モデル系の探索とその電気化学特性評価が研究の中心であり、詳細なメカニズムについての議論とそれに基づく界面構造設計法確立の段階にまでは至っていなかった。

申請者は近年、ペロブスカイト基結晶性固体電解質($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLT))と層状岩塩構造を持つ LiCoO_2 正極(菱面体晶)からなるモデル系を用いて、結晶性固体電解質/正極界面

の微細構造と電気化学特性の相関解明のための基礎研究を行い、主として次の2つの因子、(1) LLT 固体電解質と LiCoO_2 正極との配向関係、(2) 界面近傍におけるナノスケールの欠陥構造が、界面構造安定性や界面イオン伝導特性を大きく変化させる可能性を見出し、詳細な界面微細構造解析とそれに基づく界面でのイオン伝導機構解明が全固体リチウム二次電池の分野において、学術的にも工学的にも重要であるとの考えに至った。

2. 研究の目的

本研究では低い界面抵抗と高い界面構造安定性を兼ね備えた界面構造設計による電池特性制御法を確立することを目標とし、上述の2つの因子：(1) LLT 固体電解質と LiCoO_2 正極との配向関係、(2) 界面近傍におけるナノスケールの欠陥構造と界面のイオン伝導特性や構造安定性といった電池特性との相関を、界面微細構造の詳細なキャラクターゼーションと電気化学特性評価を横断的に行うことを通じて解明することを目的とした。

3. 研究の方法

上述の2つの因子のそれぞれについて検討するため、以下に示すような研究を行った。(1) LLT 固体電解質と LiCoO_2 正極との配向関係と電池特性

LiCoO_2 のもつ層状構造 (六方晶の底面に平行に Li 層, Co 層, O 層が積層) のため、界面に対する正極内のリチウム層の配向性や微細組織の違いに依存して、界面抵抗や構造安定性が大きく左右されることが予想される。これまでに我々が行った研究の結果によれば、LLT 固体電解質と LiCoO_2 正極の間には、一般的に以下に示すような結晶方位関係が存在することがわかっている (図 1)。

$(110)_{\text{LLT}} // (11\bar{2}0)_{\text{LiCoO}_2}$, $[001]_{\text{LLT}} // [4401]_{\text{LiCoO}_2}$ 。このような方位関係に基づいて、固体電解質として様々な表面方位を有する単結晶 LLT を用い、その表面に LiCoO_2 正極をエピタキシャルに成長させることでセルを作製し、その界面微細構造とともに電気化学特性の評価を行った。これらの研究を通じて LiCoO_2 正極の界面に対する優先配向関係、組織形態と、界面構造安定性ならびにイオン伝導特性との相関について詳細に検討した。電池特性はサイクリック・ボルタンメトリー (CV)、交流インピーダンス測定、充放電試験により評価した。界面微細構造の観察には断面試料を用い、TEM (日本電子 JEM-2000FX, Philips CM200FEG) および SEM (日本電子 JSM-5300, JSM-7500F) を用いて解析を行った。

また、単結晶 LLT を用いた実験を行うに先立ち、LLT 固体電解質の本質的な特性を理解するための基礎として、これまで統一の見解

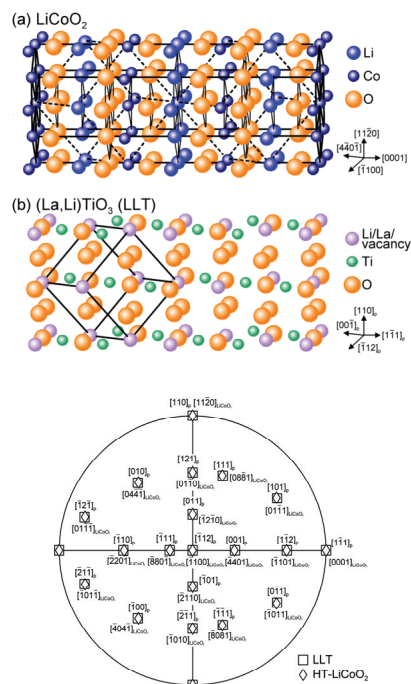


図 1. LLT と LiCoO_2 の方位関係

が得られていなかった LLT 相の結晶構造の組成依存性について、透過電子顕微鏡内での精密な電子回折実験による結晶構造の再検討も行った。

(2) 界面近傍におけるナノスケールの欠陥構造と電池特性

アモルファス LLT 相のイオン伝導度は、結晶性 LLT よりも優れているとの報告があることから、特にヘテロ界面へのアモルファス領域の形成は、界面構造安定性だけでなく、イオン伝導特性の点でも有効であることが予想される。そこで本研究では、LLT 固体電解質への様々な表面処理により、アモルファス領域や格子欠陥領域などの変質層の種類、構造、分布の制御導入を試み、導入された変質領域のサイズ・形態・分布およびその安定性について、(1)と同様の方法で微細構造解析と電気化学特性試験により調査を行った。具体的には、LLT 電解質表面にへき開処理、機械研磨処理、Ar イオン照射処理の表面処理を施した試料を作製した。得られた結果を元に最適な界面欠陥構造の検討を行った。

4. 研究成果

(1) LLT 固体電解質と LiCoO_2 正極との配向関係と電池特性

① LLT 固体電解質の結晶構造の組成依存性

LLT 固体電解質の結晶構造についてはこれまで X 線回折および中性子回折により検討がなされてきたが、これらの方法では主として精密な空間群の決定が困難であるという

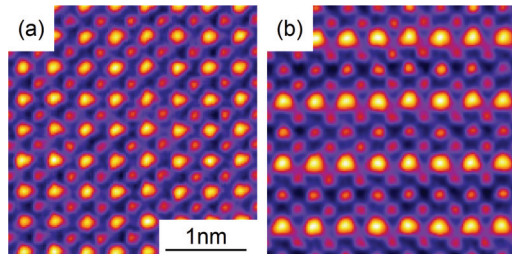


図2. Li-poor LLT の HAADF-STEM 像.

問題点があるため、いまだに統一的な見解が得られていなかった。そこで微小な領域から精密な空間群の情報を得ることができる TEM 電子回折法ならびに原子の規則配列構造を直接捉える事が出来る高角度散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM)法を用いて LLT の結晶構造の組成依存性について調べた。

図2に Li-poor 組成($x = 0.03$)を有する LLT 固体電解質の高分解能 HAADF-STEM 像を示す。これはいずれも母構造である立方晶ペロブスカイトの $\langle 100 \rangle$ 方向からの観察結果である。高分解能 HAADF-STEM 像では明点の位置が原子コラムの位置に対応し、そのコントラストは原子コラムの平均原子番号 Z のほぼ 2 乗に比例する。図2(a)で最も明るい輝点が La 原子のみからなるコラム、次に明るい輝点が Ti 原子と O 原子からなるコラムに対応しており、それらがいずれもほぼ正方配列しているのに対し、図2(a)とは直行した方向からの入射により得られた HAADF-STEM 像(図2(b))では La 原子コラムに対応する輝点の明るさが一つおきに変化していることが分かる。これらの観察結果から LLT 相は組成によらず La 原子サイトに存在する La 原子の濃度が一つの $\langle 100 \rangle$ 方向に格子定数の 2 倍周期で周期的に変化した層状規則配列構造をとっていることが直接確認できた。さらに電子回折の結果も考慮に入れると、LLT 相の結晶構造は、La サイトの規則配列と TiO_6 四面体の回転を同時に有するタイプのペロブスカイト構造として記述することができることが分かった。La サイトの規則配列と TiO_6 四面体の回転について幾何学的に可能な組み合わせのすべてを検討し、電子回折による簡便な空間群の決定法を確立した。この方法に基づき空間群の決定を行った結果(図3)、従来の報告例とは全く異なり、イオン伝導度の高い Li-rich 組成($x \geq 0.1$)では正方晶系 $P4/nbm$ (#125)が、また Li-poor 組成($x < 0.1$)ではより対称性の低い斜方晶系 $Cm2m$ (標準表記では $Amm2$: #38)が空間群として妥当であることを明らかにした。このような空間群の違いは、 TiO_6 八面体の回転様式と、La サイト原子の層状規則配列の違いを反映していることから、

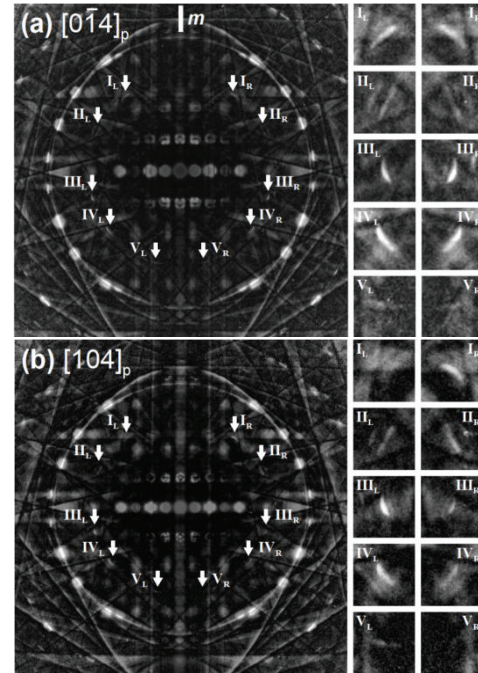


図3. Li-poor LLT の収束電子回折図形。(a) $[0\bar{1}4]_p$ 入射図形では m の対称性があるのに対し、(b) $[104]_p$ 入射図形にはない。この結果から空間群がこれまでに提案されてきた $Cmmm$ ではなく $Amm2$ と決定した。

リチウムイオンの拡散に対するボトルネックの形状やサイズと拡散経路の異方性が LLT 相のイオン伝導特性の組成依存性を発現させている要因であると考えられる。

②LLT 固体電解質と LiCoO_2 正極との配向関係と電池特性

チョクラルスキー(CZ)法を用いて LLT 単結晶を育成することに成功した。得られた単結晶は Li-rich 組成を持ち、空間群は正方晶系 $P4/nbm$ (#125)であった。育成した LLT 単結晶には高温相(立方晶)から低温相(正方晶)への相変態により形成された互いに直行した関係にある 3 種類の非常に微細なドメインからなるドメイン構造が形成されていたため、以下では巨視的には立方晶の対称性を持つものとして取り扱い、結晶方位は立方晶で表すこととした。得られた単結晶から表面方位が $(110)_{LLT}$ および $(\bar{1}12)_{LLT}$ である板状試料を切り出し、表面を機械研磨した後、PLD 法により LiCoO_2 正極を蒸着し、微細構造観察および電気化学特性評価用の試料とした。以後、これら 2 種類の試料をそれぞれ(110)試料および $(\bar{1}12)$ 試料と呼ぶ。

これら 2 種類の試料について、サイクリック・ボルタンメトリ(CV)および交流インピーダンス法による界面でのイオン伝導特性を評価したところ(図4、表1)、(110)試料の方

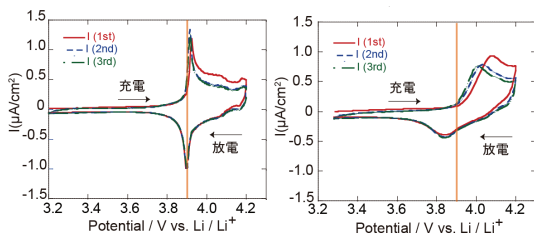


図4. (110)および(112)試料中のサイクリックボルタモグラム.

表1. (110)および(112)試料の交流インピーダンス測定結果.

	(110)試料	(112)試料
LLT バルク [S/cm]	3.9×10^{-4}	3.6×10^{-4}
界面抵抗 [Ωcm^2]	1.9×10^4	1.4×10^5

が良好な界面イオン伝導特性を有し、正極/電解質界面抵抗の値は (110)試料の方が(112)試料のものより1ケタ程度低い値をとることが分かった。

このような特性の違いが生じる原因を明らかにするため、界面微細構造の観察を行った。図5にこれらの試料の界面微細構造をTEM観察した結果を示す。TEM内での傾斜実験の結果、これまでと同様の結晶方位関係を有していることが確認できた。図1に示した方位関係の中で、 $\langle 111 \rangle_{\text{LLT}} // [0001]_{\text{LiCoO}_2}$ という方位関係に着目すると LLT が立方体の対称性を有するため、ある任意方位の LLT 単結晶表面に LiCoO_2 正極を蒸着させた場合には LiCoO_2 の配向には4種類の仕方が存在することになり、結果として正極膜内に4種類の方位の異なるドメインが形成される可能性がある。それぞれの試料についてドメインの優先配向の有無を調べたところ、(110)試料では LiCoO_2 の層状構造と界面が垂直となるドメインが、また(112)試料では、 LiCoO_2 の層状構造と界面のなす角度がおおよそ 20° となるドメインが優先的に成長することが分かった。

LiCoO_2 では層状構造(六方晶の底面に平行

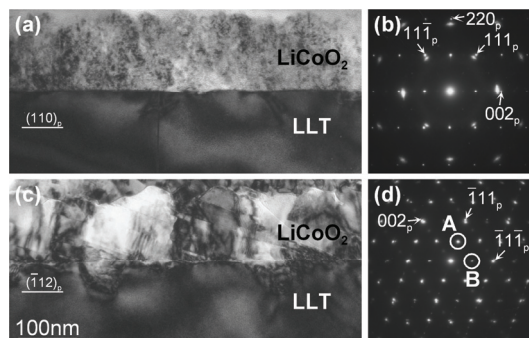


図5. (110)および(112)試料中の LLT/ LiCoO_2 界面の TEM 明視野像と電子回折図形.

に Li 層, Co 層, O 層が積層)に起因して、層状組織に平行な方向へのリチウムイオンの拡散が容易であるため、界面に対して層状構造が垂直に配向させることが界面抵抗や LiCoO_2 薄膜正極の厚さ方向への見かけ上の拡散速度の観点から有利となる。LLT 表面方位を(110)とした場合には、このような有利な配向を優先的にとったため、優れたイオン伝導特性を示したものと結論付けられる。また、(110)試料の場合には LiCoO_2 の層状構造が界面と垂直となるドメインが2種類存在し、それらが非常に微細なドメインを形成していた。このような微細ドメイン構造の形成は Li の挿入脱離に伴う膨張収縮に伴う界面ひずみ発生抑制、言い換えると界面の機械的安定性の向上にも有効であると考えられる。

(2) 界面近傍におけるナノスケールの欠陥構造と電池特性

図6にへき開試料および機械研磨試料の界面構造の高分解能 TEM 観察結果を示す。へき開試料中の LLT/ LiCoO_2 界面においては不純物層や反応層の形成は見られず、LLT 固体電解質の(110)へき開面上に LiCoO_2 が $(110)_{\text{LLT}} // (11\bar{2}0)_{\text{LiCoO}_2}$, $[001]_{\text{LLT}} // [4401]_{\text{LiCoO}_2}$ で記述される方位関係を満たすようにエピタキシャルに形成されていることが確認できた(図6(a))。機械研磨試料についても同様の方位関係が確認されたが、界面の高分解能 TEM 像(図6(b))から明らかなように、界面に厚さ 5nm 程度のアモルファス領域が不連続

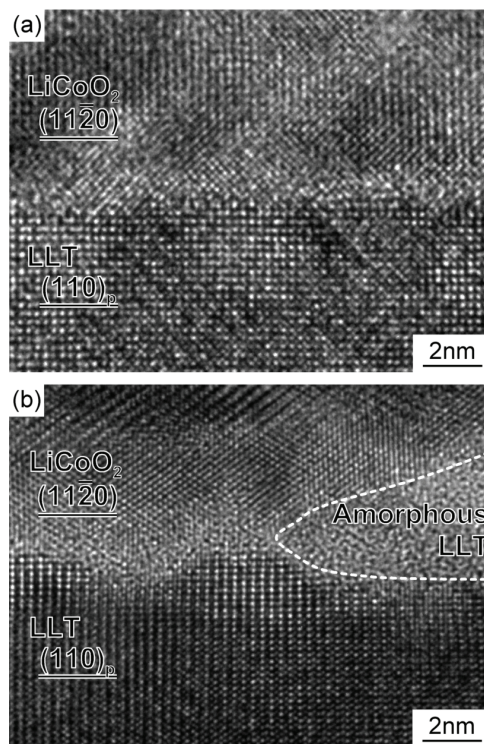


図6. (a)へき開および(b)機械研磨試料中の LLT/ LiCoO_2 界面の高分解能 TEM 像.

に存在することがわかった。組成分析の結果、アモルファス領域は LLT と LiCoO_2 の反応により形成された相ではなく、LLT がアモルファス化したものであることが確認された。アモルファス領域が LLT であり、また不連続であることから考えると、アモルファス領域は機械研磨時に LLT 表面に形成されたものであると考えられる。一方、Ar イオン照射試料中の界面においては、アモルファス LLT は層状に形成される(図 7)。この場合、アモルファス LLT 層の厚さは、Ar イオン照射の条件に依存し、Ar イオンを LLT 表面に垂直に照射した場合、厚さ約 10nm の比較的均質なアモルファス LLT 層が形成されるのに対し、表面から 30°程傾いた方向から短時間(1min.)照射した場合には、数原子層程度の非常に薄いアモルファス層が形成される。このようなアモルファス層の厚さの違いにより、後者では LLT と LiCoO_2 間にへき開試料や機械研磨試料と同様のエピタキシャル関係が保たれるのに対し、前者ではもはや方位関係は存在しない。

これら 3 種類の試料(Ar イオン照射試料については、図 7 (b)のもの)について、サイクリック・ボルタンメトリー(CV)による電気化学特性評価を行った(図 8)。いずれの試料についても、充電(正極から Li イオンが脱離)および放電(正極へ Li イオンが挿入)反応それぞれに、3 つのピーク(図中の A, B, C は充電反応時のピーク位置に対応)が観察される。このうち A で記された 3.9V 付近のメインピ

ークが 2 種類の異なる菱面体晶系 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 間の相転移に対応している。へき開試料では充電反応時、放電反応時のピーク電位がサイクルごとにそれぞれ高電位側、低電位側へとシフトしていることから、へき開試料は充放電のサイクルに対し不安定であり、サイクルの繰返しに伴い見かけ上の界面抵抗が増大していることがわかる。SEM による断面観察の結果、このような界面抵抗の増大は LiCoO_2 正極の LLT 電解質からの剥離による生じていることが確認された。一方、機械研磨および Ar イオン照射試料ではサイクルの繰返しによるピーク電位の変化はほとんど見られず、またへき開試料に見られたような LiCoO_2 の剥離も観察されなかったことから、これらの試料については電気化学的および機械的安定性が比較的良好であることがわかった。界面の微細構造特徴から考えると、界面にアモルファス LLT 領域が形成されていることがこのような優れた特性に強い影響を及ぼしていると予想される。機械研磨試料と Ar イオン照射試料を比較すると、Ar イオン照射試料の方がアノード反応およびカソード反応のピーク電位の差が小さくなっているこ

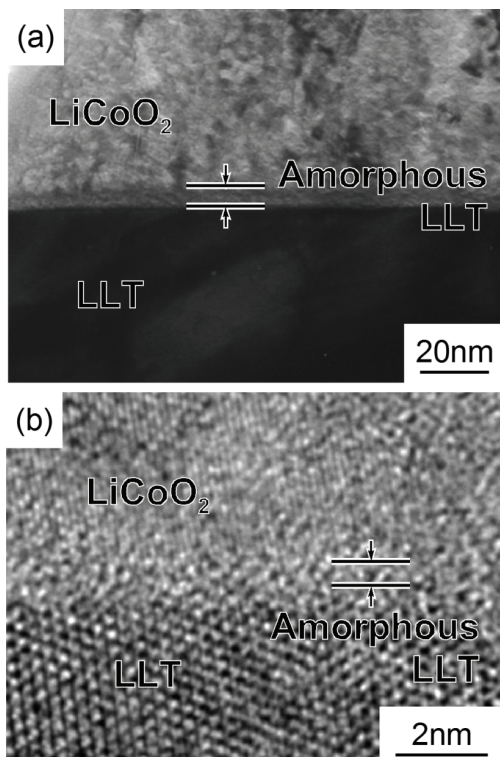


図 7. Ar イオン研磨試料中の LLT/ LiCoO_2 界面の微細構造像。

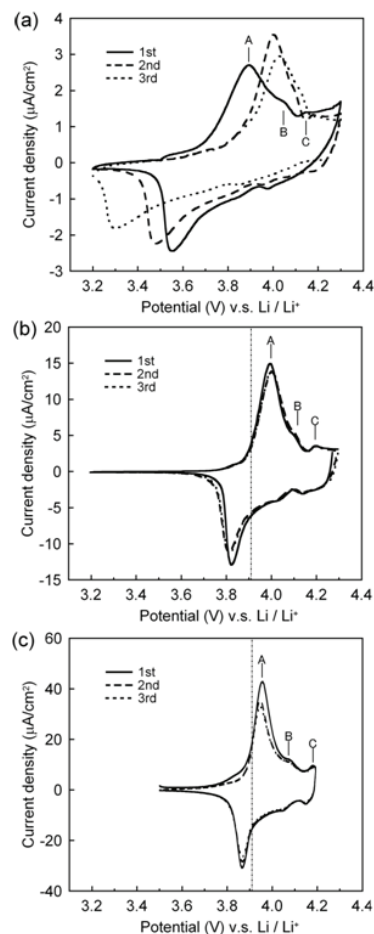


図 8. (a)へき開, (b)機械研磨, (c)Ar イオン研磨試料サイクリックボルタモグラム。

とがわかる。この様な電気化学特性の違いは、主として LiCoO₂ 正極と LLT 電解質間の見かけ上の界面抵抗の違いに対応していると考えられる。機械研磨試料および Ar イオン照射試料の場合、界面にアモルファス LLT 領域の存在により、微視的には3種類の界面、(i) LiCoO₂/結晶性 LLT 界面、(ii) LiCoO₂/アモルファス LLT 界面、(iii) 結晶性 LLT/アモルファス LLT 界面が存在するため、CV に見られたピーク電位差の違いはこれら3種類の界面を通過するリチウムイオンの透過度およびアモルファス LLT 中のリチウムイオン伝導度が反映されていることになる。Ar イオン照射試料では、界面に存在するアモルファス LLT 層の厚さは数原子層程度と非常に薄いことから、主として(ii)および(iii)の2種類の結晶/アモルファス界面を通過するリチウムイオンの透過度が、(i) LiCoO₂/結晶性 LLT 界面のリチウムイオンの透過度よりも低いことが示唆される。以上のように、LLT 固体電解質と LiCoO₂ 正極からなるモデル系においては、正極蒸着前の LLT 固体電解質の表面状態の違いに起因する界面構造の違い、とりわけアモルファス LLT 領域の形態や量を制御することにより、電気化学特性および構造安定性を制御することが可能であることが明らかとなった。

(3) まとめ

全固体電池の電気化学特性はリチウムイオンが界面を横切る際の界面抵抗だけでなく、見かけ上の正極材料のイオン伝導特性に大きく左右される。電極/電解質界面への数ナノメートル程度の厚さを持つアモルファス LLT が存在する場合、界面抵抗が大幅に低減される。また LiCoO₂ 正極膜中において Li 層が界面に対して垂直となるように結晶粒を優先配向させた場合、見かけ上の正極膜のイオン伝導特性が最大となり、より高速な充放電が可能となる。以上の知見から、電解質として結晶性材料を用いる場合は、単結晶を用いた配向制御あるいは多結晶材料のへき開特性を利用した配向制御と、電解質表面へのイオン照射といった表面処理を併用することが、電気化学特性および構造安定性の向上のために有効であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① K. Kishida, N. Wada, Y. Yamaguchi, H. Inui, Y. Iriyama and Z. Ogumi, Microstructure and Electrochemical Properties of the HT-LiCoO₂/La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃ Solid Electrolyte Interfaces, Journal of Materials Research (査読有), vol. 25

(2010), 1583-1587.

<http://hdl.handle.net/2433/126718>

② 岸田恭輔, 先進電池材料の欠陥構造解析—全固体リチウム二次電池材料を中心に—, 顕微鏡 (査読無), vol.45, suppl. 1 (2010), 55-58.

③ K. Kishida, K. Goto and H. Inui, Electron diffraction of ABX₃ perovskites with both the layered ordering of A-cations and the tilting of BX₆ octahedra, Acta Crystallographica B (査読有), vol 65 (2009), 405-415.

<http://hdl.handle.net/2433/85255>

[学会発表] (計 5 件)

① K. Kishida, Crystal Structure Analysis of Li-ion Conducting Perovskites with Both Tilting of BX₆ Octahedra and Layered Ordering of A-cations by Transmission Electron Microscopy, 2010 MRS Fall Meeting, Nov. 29 - Dec. 3, 2010, Hynes Convention Center (Boston, MA, USA).

② 岸田恭輔, 先進電池材料の欠陥構造解析—全固体リチウム二次電池材料を中心に—, 日本顕微鏡学会第 54 回シンポジウム(招待講演), 2010 年 11 月 11 日~11 月 13 日, 金沢市文化ホール(石川県).

③ 岸田恭輔, 全固体リチウム二次電池材料の格子欠陥構造と電池特性, 日本金属学会春期(第 146 回)大会(基調講演), 2010 年 3 月 28 日~30 日, 筑波大学筑波キャンパス(茨城県).

④ K. Kishida, Improvement of Battery Performance by Controlling Electrode/Electrolyte Interface Structure of All Solid-State Lithium Secondary Batteries, 2009 MRS Fall Meeting, Nov. 30 - Dec. 4, 2009, Hynes Convention Center (Boston, MA, USA).

⑤ K. Kishida, Electron diffraction of Li-conducting Perovskites with both tilting of BX₆ octahedra and layered ordering of A-cations, 216th ECS Meeting, Oct. 4 - 9, 2009, Austria Center Vienna (Vienna, Austria).

[その他]

ホームページ等

<http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/battery.html>

<http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/kishida/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸田 恭輔 (KYOSUKE KISHIDA)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20354178

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし