

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14100

研究課題名(和文)電気化学プロセスを用いた自立型全固体Li二次電池の開発

研究課題名(英文) Freestanding All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries with in-situ Formed Electrode and Lithium Metal

研究代表者

入山 恭寿 (IRIYAMA, Yasutoshi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：30335195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：自立型固体電解質シート(LATP)を電気化学プロセスを用いて電極活物質シート(その場形成電極)に変化し、この電極を用いた全固体リチウム二次電池(Li/LiPON/LTP/Au)を構築した。界面抵抗が小さな材料で組み合わせられることで、従来より高速に電気化学的な応答が可能な電池が構築された。また、電池の作動温度を増大することでその場形成電極の成長厚みを増大し、従来より50倍以上高容量で作動電位の高い全固体リチウム電池を構築することができた。

研究成果の概要(英文)：Freestanding all-solid-state rechargeable lithium batteries (Li/LiPON/LATP sheet/Au) were developed. Here, the LATP sheet is well-known solid electrolyte and is commercialized glass-ceramics Li⁺ conductive solid electrolyte sheet. Electrochemical lithium insertion reaction into the white-colored LATP sheet transformed it to a blue-colored in-situ formed electrode material operating at 2.3 V vs. Li/Li⁺. When this Li⁺ insertion reaction was carried out at 100 °C to the LATP sheet with the thickness of 150 μm, almost all the LATP sheet under the Au film converted to blue color, suggesting that freestanding in-situ formed electrode sheet were formed deeply inside the LATP sheet. The resultant SSB delivered ca. 300 μAh cm⁻² at 100 °C with the operating voltage at 2.3 V.

研究分野：電池・電気化学

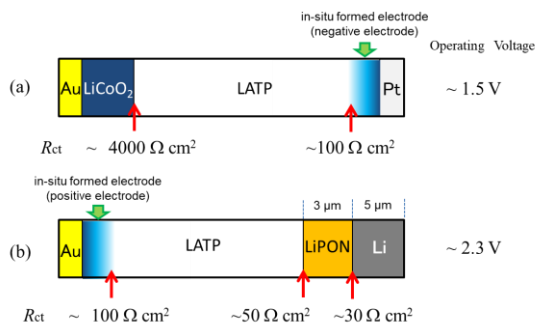
キーワード：全固体リチウム二次電池 その場形成 界面

1. 研究開始当初の背景

酸化物系固体電解質を用いた全固体 Li 二次電池は次世代型二次電池の一つとして注目されている。しかし、電極/固体電解質界面の電荷移動抵抗が大きく、この抵抗低減が課題である。一方、高 Li⁺伝導性を有する酸化物系結晶化ガラス電解質シート (LATP シート) を電気化学的に還元することでその一部を活物質に変換できる¹⁻³⁾。この“その場形成電極”を利用すれば、相互拡散層を形成せずに固固界面を原子スケールで接合することが原理的に可能となり、界面抵抗の低減が実現できる。また、LATP シートはそれだけで自立できる材料であるため、集電膜を薄くした自立型の全固体リチウム二次電池を構築できる。しかし、室温ではその場形成電極の電子伝導率が低いために、その成長厚みは集電膜界面近傍に限られ、十分な容量を得られない。また、その場形成電極を負極活物質として用いる場合、初回に LATP シートを電極活物質へ変換する充電過程で不可逆容量が必然的に生じるという課題があった。

2. 研究の目的

本研究では、その場形成電極を正極活物質として利用する自立型の全固体型リチウム二次電池を作製し、100 °C 程度の高温でその場形成電極を電気化学的に生成する反応を行うことで、その場形成正極の厚膜化を目指した。その場形成電極が青色に着色する現象に着目し、その場形成電極の生成過程を光学顕微鏡を用いた断面観察を行い調べ、充放電特性との相関を調べた。本研究ではその場形成電極を正極活物質として用い、Li 金属を負極に用いることで、従来は充電過程でその場形成電極への電気化学的変換反応のために不可逆容量として消費されていた容量を放電容量として利用することが可能となる。また、従来は Li 源となる正極活物質 (LiCoO₂) と LATP シートの界面抵抗が系内の界面抵抗の中で最も大きな値を示しているが、本研究では界面抵抗の小さな材料系の組み合わせで構築されているため、従来より高速な電気化学的応答が可能になると期待される。(図 1)



3. 研究の方法

鏡面研磨された厚み 150 μm の LATP シート (オハラ社製) の片面に厚み 3 μm の LiPON、厚み 5 μm の Li 金属をそれぞれ RF マグネトロンスパッタリング法、真空蒸着法を用いて成膜した。LATP シートの反対側には集電膜となる厚み 100 nm の Au を蒸着し、Li/LiPON/LATP/Au 積層構造の全固体電池を作製した。電極面積は 0.64 cm² とした。25-100 °C の温度において、10 μA cm² の定電流密度で充放電測定を行った。

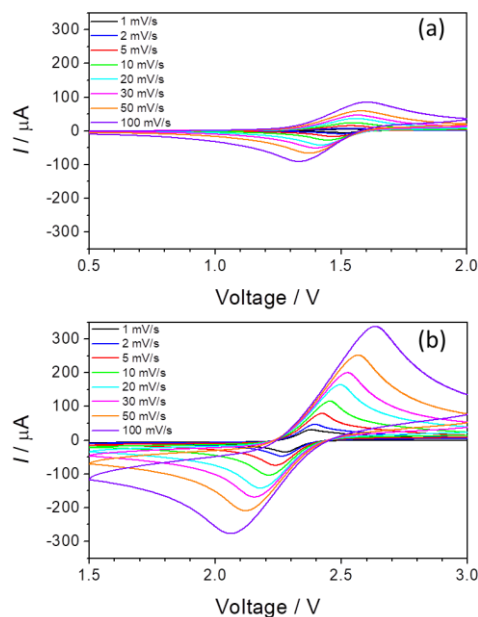
また、100°C で放電過程にある全固体電池を破断し、Li⁺ が部分的に挿入された LATP シートの断面を光学顕微鏡で観察し、その場形成電極の反応機構に関する検討を行った。

4. 研究成果

4-1 その場形成電極を正極活物質に用いた全固体リチウムイオン電池の電気化学的応答

その場形成電極の作動電位は 2.3V (vs. Li/Li⁺) である。図 1(a) に示す従来型ではその場形成電極を負極活物質に用い、正極活物質である LiCoO₂ の作動電位は 3.9V である。従って、その差である 1.6V で全固体電池の充放電反応が観測された³⁾。一方、本研究のようにその場形成電極を正極活物質、Li 金属を負極活物質に用いれば 2.3V に作動電位が増大すると期待できる。また、図 1 に示したように、従来は LiCoO₂/LATP の界面抵抗が電池系全体の中で極めて大きな抵抗 (4000 Ω cm²) として存在していたが、本研究では界面抵抗が小さな材料の組み合わせのみ (<100 Ω cm²) で構築されるので、より高速な電気化学的応答が期待できる。

電池の作動電位、及び充放電反応の基礎的



な応答評価をサイクリックボルタンメトリー (CV) 法を用いた調べた。図 2(a) に従来型、図 2(b) に本研究で開発した全固体リチウム電池の 25°C での CV を示す。縦軸・横軸のスケールはどちらも共通である。この図からわかるように、従来型の全固体電池に比べて本研究で開発した全固体電池は酸化還元電流値が大きく、且つ電位掃引速度を増大した時に生じる酸化還元ピーク電位の差も小さくなることが分かった。また、図 2(b) の酸化還元電位は 2.3V で生じており、ねらい通りの電位を有する全固体リチウム二次電池が構築できていることがわかった。

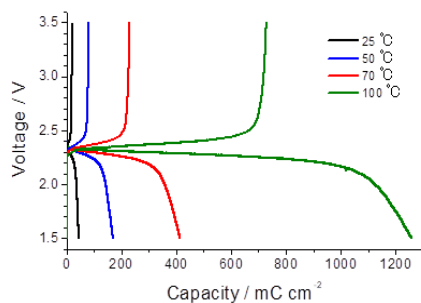
4-2 電池容量の作動温度依存性

従来はその場形成電極の形成温度を室温にしており、電極活物質として機能する領域は集電体近傍に限られていた。そのため、電池容量が十分に得られないという課題が生じていた。

この生成厚みを増大するために、電池の作動温度を増大させることでその場形成電極を沖合まで成長させ、電池の高容量化ができるのかを検討した。

図 3 は本研究で検討した全固体電池の初回の充放電曲線の作動温度依存性を示している。従来のように 25°C で充放電反応を行うと 20 mCcm⁻² 程度の容量しか得られなかったが、50°C にすると 180 mC cm⁻², 70°C にすると 400 mC cm⁻², 100°C にすると 1200mC cm⁻² を超える放電容量が得られ、25°C に対して 100°C にすると放電容量が 50 倍以上増大できることが分かった。100°C で得られた放電反応から算出した電池の体積エネルギー密度は 54Wh/L であり、市販されている薄膜電池より高い体積エネルギー密度を有することがわかった。図 3 に示す初回の充放電曲線において放電容量の方が充電容量よりも大きいのは、その場形成電極の形成反応の際に必要なとされる反応が全固体電池の放電反応として利用できているためである。

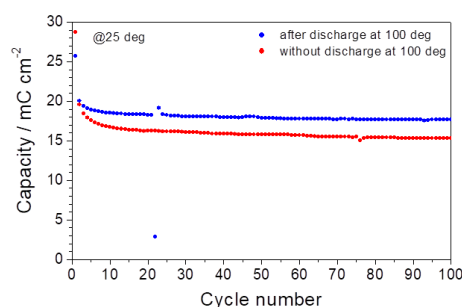
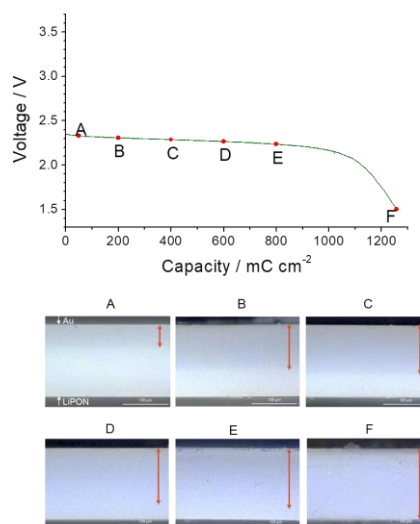
100°C において放電容量が増大する要因を明確にするために、放電過程の各段階で全固体電池を破断し、その断面の光学顕微鏡写真を



を測定した結果を図 4 に示す。光学顕微鏡写真 A-F は、放電過程の A-F において計測した。LTP シートは白色の材料であるが放電初期に集電体 (図上部) から青く変色し、放電反応が進行するにしたがって LiPON 側 (下部) に色に変色している様子が観測される。この光学顕微鏡写真からわかるように、放電末期 (F) には LTP シート全域が青く変色している様子がわかる。この変色は、LTP シートへの Li+挿入に伴う Ti の還元 (Ti⁴⁺→Ti³⁺) に起因する。以上から、図 3 において 100°C で放電容量が大幅に増大したのは、その場形成電極が沖合まで成長したためだと考えられる。電気化学的な反応解析の結果、この成長はその場形成電極の電子伝導が律速していると考えられる。

4-3 サイクル特性

図 3 に示した 100°C での充放電反応を数回繰り返したのち、25°C に作動温度を戻して充放電反応を繰り返した。図 5 にその結果を示す。100°C で充放電を行ったのちには、図 4

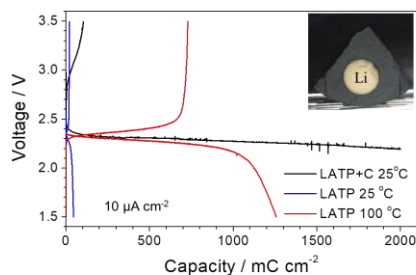


に示すように LAMP シート全域が青く変色し、電極活物質シートに変換されているはずである。しかし、25°Cに温度を戻すと、初めから 25°Cで充放電をした場合とほぼ容量が変わらないという結果となった。これは、その場形成電極の電子伝導率が極めて低いため、室温では電子伝導が律速となり、反応領域が集電体近傍に限定されてしまうためだと考えられる。一方、いずれの場合においても放電容量は 100 サイクル後も安定しており、充放電反応の安定性が高いことは明確となった。

4-4 LAMP シートの電子伝導性の向上

上述の結果から、LAMP シートの全域を電極活物質シートへと電気化学的に変換し、従来よりも高速な電気化学的応答性に対応し、高容量な全固体電池が開発できることがわかった。しかし、その場形成電極自身の電子伝導率が低いという課題もあり、全域を電極活物質に変換できても、電子伝導率に制約されて室温での容量が低下してしまうという課題も明確となった。この課題を克服するために、固体電解質である LAMP に電子伝導性を付与する手法を検討した。

LAMP 粉末に電子伝導性を担保する材料を混合・焼結して、緻密な焼結体を作製した。作製した複合体は図 6 の内挿図に示すように黒色をしており、25°Cでの電子伝導率を比較したところ、全域をその場形成電極にした電極シートの電子伝導率より 10^8 以上小さな値をしめした。この複合体に LiPON、Li を積層して作製した全固体電池の 25°Cでの充放電曲線を図 6 の黒線で示す。ここからわかるように、複合体の 25°Cにおける放電容量は図 3 で示した 100°Cでの放電容量よりも大きな値を示した。電子伝導率を増大させることで容易に放電容量は増大できることが分かった。一方、この電池を充電したところ、その充電容量は極めて小さな値しか示さなかった。この原因については現在も明らかでなく、混合する電子伝導材の種類を変えるなどして検討を進めている。



<引用文献>

- 1) C. Yada, Y. Iriyama, T. Abe, K. Kikuchi, and Z. Ogumi, *Electrochem. Comm.*, 11, 413-416 (2009).
- 2) K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, H. Fujita, K. Nonaka, K. Miyahara, Y. Sugita, and Z. Ogumi, *Electrochem. Comm.*, 20, 113-116 (2012).
- 3) Y. Amiki, F. Sagane, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Sudoh, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *J. Power Sources*, 241, 583-588 (2013).

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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

1. 杉浦憂, 本山宗主, 入山恭寿, “電気化学プロセスを用いた自立型全固体 Li 二次電池”, 2017年3月25日, 電気化学会第84回大会, 東京都, 八王子市.

2. 杉浦憂, 本山宗主, 入山恭寿, “電気化学プロセスを用いた自立型全固体 Li 二次電池”, 2016年11月23日, 2016年電気化学会北海道支部・東海支部合同シンポジウム「インテリジェント電気化学の新潮流」プログラム, 北海道, 札幌市.

3. Y. Sugiura, M. Motoyama, and Y. Iriyama, “Self-Standing All-Solid-State Lithium Battery Prepared By Electrochemical In-Situ Electrode Growth Method”, 2016年10月4日, PRiME2016, 米国, ホノルル

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

名古屋大学工学研究科

材料デザイン工学専攻 教授

入山 恭寿 (IRIYAMA, Yasutoshi)

研究者番号 : 30335195