

# スパッタリング電極/無機固体電解質の 界面イオン移動の研究



平成 23 年度

三重大学大学院 工学研究科

分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

伊藤大介

# 目次

## 序論

1-1 エネルギー問題について	・・・ 2
1-2 電池について	・・・ 3
1-3 リチウムイオン電池	・・・ 3
1-4 リチウムイオン電池に求められる特性	・・・ 5
1-5 電解質	・・・ 6
1-6 固体電解質	・・・ 7
1-7 全固体電池の特徴	・・・ 8
1-8 正極	・・・ 9
1-9 正極 / 電解質の間の抵抗について	・・・ 10
1-10 本研究の目的、流れ	・・・ 10

## 本論

2-1 無機固体電解質 LATP[Li <sub>1.4</sub> Al <sub>0.4</sub> Ti <sub>1.6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] の合成及び、評価	・・・ 13
2-2 スパッタリング法による薄膜電極作製	・・・ 15
2-3 固体電解質と電極の反応	・・・ 17
2-3-1 固体電解質 LATP と電極材料の反応確認	・・・ 17
2-3-2 LATP 基板上の電極状態確認	・・・ 19
2-4 界面抵抗測定用試験セル	・・・ 20
2-4-1 界面抵抗測定用試験セルの構成	・・・ 20
2-4-2 界面抵抗測定用モデルセルによる充放電確認	・・・ 22
2-5 抵抗成分調査	・・・ 26
2-5-1 界面抵抗測定用試験セルの抵抗成分分離	・・・ 26
2-5-2 LATP と LiFePO <sub>4</sub> の間の界面抵抗特定	・・・ 30
2-5-3 LATP と LiCoO <sub>2</sub> の間の界面抵抗特定	・・・ 32
2-6 LiCoO <sub>2</sub> スパッタリング電極の熱処理について	・・・ 35
2-6-1 LiCoO <sub>2</sub> 電極の熱処理時間による界面抵抗の変化	・・・ 35
2-6-2 LiCoO <sub>2</sub> 電極の熱処理温度による界面抵抗の変化	・・・ 37



2-7 界面抵抗における活性化エネルギー	・・・ 38
2-7-1 LATP と $\text{LiFePO}_4$ の界面抵抗における活性化エネルギーの検討	・ 38
2-7-2 LATP と $\text{LiCoO}_2$ の界面抵抗における活性化エネルギーの検討	・ 40
2-8 新規セルによる LATP と $\text{LiCoO}_2$ の界面抵抗測定 of 検討	・・・ 42
2-8-1 複数の緩衝層を用いた界面抵抗測定 of 検討	・・・ 42
2-8-2 新規セルの充放電試験	・・・ 43
2-8-3 新規セルの抵抗成分確認	・・・ 44
2-8-4 新規セルの界面抵抗調査	・・・ 49
2-8-5 界面抵抗の活性化エネルギー	・・・ 51
2-8-6 熱処理温度の違いによる新規セルの充放電	・・・ 53
2-8-7 熱処理温度の違いによる新規セルの活性化エネルギー of 検討	・・・ 54
総括	・・・ 57
装置及び試薬について	
3-1 X 線回折法	・・・ 62
3-2 スパッタリング法	・・・ 64
3-3 交流インピーダンス測定法	・・・ 65
3-4 走査線頭微鏡(SEM)	・・・ 71
3-5 試薬	・・・ 73
付録	
4-1 PEO 膜の作製方法	・・・ 75
参考文献	・・・ 76
謝辞	・・・ 77

# 序論

## 1-1 エネルギー問題について

私たちの暮らしの中で電気エネルギーは必要不可欠な存在であるが、電気エネルギーの大部分は火力発電により得られているのが現状である。この火力発電は主には化石燃料を使用しており、先進国の経済や生活はこの化石エネルギーに依存している。化石燃料は何億年もかけてつくられた有限の資源であり、あと数十年で枯渇すると言われている。その一方で、発展途上国も経済拡大を目指しているため、化石エネルギーの消費が年々増加し、枯渇がさらに早まることは確実である。実際に埋蔵量の少ない産油国はあと 20 年で原油資源の枯渇が見込まれており、石油輸出機構（OPEC）は大幅に輸出削減をすると考えられるため、石油に過剰に依存している世界経済の崩壊は避けられない状態である。

また、化石エネルギーの大量消費で二酸化炭素が急激に増加し地球温暖化が進行している。異常気象、海面上昇、洪水、

世界のエネルギー資源

食糧不足、環境難民増加など深刻な問題が発生するという事も考えられる。

しかし、私たちの暮らしではすでに電気エネルギーはなくてはならないものとなっている。今、それを手放すことは私たちには到底考えられないものである。そのため、化石燃料に頼らず、この電気エネルギーを維持するにはエネルギー消費を見直し、自然エネルギーへの転換が必要である。

資源	採掘寿命
石油	41 年
天然ガス	60 年
石炭	192 年
ウラン	61 年

出典 [1] NPO 法人 ネットワーク「地球村」

この自然エネルギーとして一般的なものは太陽光（ソーラー）発電、風力発電、水力発電などがある。これらの発電方法では自然条件によって発電量が左右されるため、定常的なエネルギー供給のためには電力を平準化できる蓄電デバイスが必要となる。そのデバイスとして発電効率から電気を電気として蓄えられるコンデンサーと呼ばれるデバイスを用いることが一番良いと考えられるが、コンデンサーは瞬間的な充放電には向いているが電力を長期貯めておくことは難しい。そのため、蓄電という意味では電力を多く貯めておくことが一番重要となる。その方法として電気を別のエネルギーに変換する方法に運動エネルギー、位置エネルギー、化学エネルギーなどがある。そこで、注目されているものの一つに化学エネルギーに変換する電池がある。

## 1-2 電池について

電池とは化学反応（電気化学反応）に伴って遊離される自由エネルギーを直接、直流電流として電気エネルギーに変換する装置であり、下記の組成からなる。

集電体・負極活物質／電解質／正極活物質・集電体

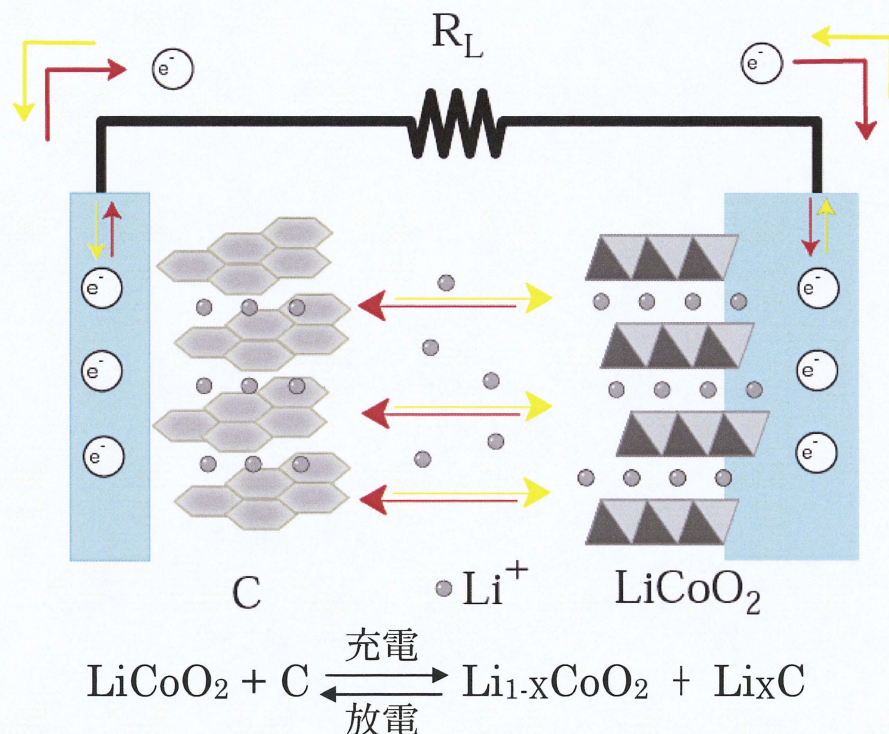
電池内で進行するエネルギーの変換は、熱機関に比べて理論的に高いエネルギー変換効率が期待される。また、電池から取り出せるエネルギーはその中に含まれる化学物質の持つエネルギーの量に依存する。

電池から自発的に電流が取り出されることを「放電」、放電とは逆方向に電圧をかけて電流を流すことで、電池に電流を送り込むことを「充電」と言う。この充電というシステムが自然エネルギーで生み出された電気エネルギーを化学エネルギーにして貯めることのできるシステムであり、先に説明した蓄電デバイスが成立する。

## 1-3 リチウムイオン二次電池

一般的にリチウムイオン電池はリチウムイオンを吸蔵・脱離し得る炭素質材料を負極活物質として用い、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るリチウムイオン含有金属酸化物を正極活物質として用いたトポ化学反応原理に基づく非水系二次電池と言われる。トポ化学反応とは化学的な反応を伴わず、ホスト分子等にゲスト分子、ゲストイオン等が出入りする現象である。

リチウムイオン電池の負極活物質として用いるために、種々の構造の炭素材料が開発されている。また、正極活物質である「リチウムイオン含有金属酸化物」としては、大半の製品で  $\text{LiCoO}_2$  が用いられている。その電池反応式と作動原理を下図に示す。充電により  $\text{LiCoO}_2$  に含有されているリチウムイオンが脱離し、負極の炭素質材料に吸蔵される。逆に放電では負極に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離し、正極に再び戻っていく。この反応の繰り返しにより充放電が行われる。



このリチウムイオン二次電池は常温で Ni-Cd 電池や Ni-MH 電池と比べると、次の点で異なる。エネルギー密度が高く、高いセル電圧、自己放電が少なく、長期にわたる使用が可能という点である。リチウムイオン二次電池がこれらの長所を有するのは、リチウムという物質が電池材料として優れた特性を持っているためである。単体金属中最も軽い金属（原子量:6.94）であること、標準電極電位が標準水素電極の電位を基準とすると全元素中最も低い(-3.05V)こと、酸化還元反応が可逆なことである。また、資源的には豊富であることも有利な点としてあげられる。さらに、リチウムイオン電池では電池としての寿命が他の電池と比べ長い点があり、また、先に説明したようにリチウムが金属の中でも一番軽いという点で軽量化を可能にする点でも注目されている。

これらの点において、リチウムイオン電池は従来の二次電池に比べて大幅な大容量化が可能であり、携帯機器用等だけでなく、電力貯蔵用、電気自動車用としても期待できるものである。

## 1-4 リチウムイオン電池に求められる特性

リチウムイオン電池の特性として求められるものを以下に示す。

### 高いエネルギー密度

電池性能の重要な尺度の一つとしてエネルギー密度という数値が使われる。電池の持つエネルギー（放電容量(Ah)と電池電圧(V)を掛けた値、単位は Wh)を電池重量または電池体積で割った数字で示し、前者を重量エネルギー密度、後者を体積エネルギー密度と呼ぶ。通常、それぞれの値を重量 1kg、体積 1L 当たりの数値に換算し、Wh / kg、Wh / L で表している。同じエネルギー(Wh)を有する電池を比較すると、体積エネルギー密度が大きい電池ほど小型化でき、重量エネルギー密度が大きければ軽い電池となる。

### 温度特性が良い

電池はさまざまな所で使用される。先に説明した携帯機器だけでなく、電力貯蔵用、電気自動車用と使用する幅を広げるためには、氷河のあるような寒冷地や砂漠の炎暑下のような酷暑の場所でも作動しなければならない。そのため、出来るだけ広い温度範囲にわたって、エネルギー密度や出力特性の変動が少ないことが重要になる。

### 出力特性が良い

出力とは単位時間において取り出せる電力つまりワット(W)のことである。電池が持つ内部抵抗のうち、オームの法則に従う成分は、 $E(\text{電圧})=R(\text{抵抗}) \times I(\text{電流})$ の通り大きな電流を流す際に大きな電圧降下を生ずる。そのため、電流値を変化させたときの電圧変化を小さくすることが重要である。

(この他にも内部抵抗には電極内のイオン拡散による抵抗などが含まれる。)

### 寿命が長い

二次電池は繰り返し充放電でき、保存中も自己放電による容量劣化が小さいことが望ましい。これらの電池特性は一般に、サイクル特性、保存特性と表現される。

## 安全性

電池はエネルギーの缶詰である。高エネルギー密度で高出力の電池は、大きなエネルギーを小さな所に貯めてそれを一挙に吐き出すことができることを意味する。一方で、このような電池が何かのきっかけで異常反応が起こり始めると、暴走して急激な発熱が起こることになり、ひどい場合は発火に至ることもある。これは電極の種類にもよるが異常な発熱や高電圧に耐えられず、電極から酸素が脱離し、電解質と反応をしてしまうため発火現象が起こるというものである。そのため、電池を大型化にすると、その安全性の確保は一層大切になる。

現在のリチウムイオン電池では使用危険温度領域と実際に使われている温度領域が近いこと、常に発火の危険性を考慮した電池設計が求められる。そのため、新たな材料開発や、保護回路などの研究が行われている。

このようにリチウムイオン電池において求められる特性はさまざまにあるが、本報で最も重要視していることは安全性に関するものである。今後、電力貯蔵用、電気自動車用の電池を作る場合における安全性の高い大型、高出力電池の実現をめざし、本研究では安定な電解質材料に着目した実験を行った。

### 1-5 電解質

まず、電解質の一つとして現在用いられている電解液について説明する。現在のリチウムイオン電池には非水系有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解液が多く用いられている。溶媒は高い電位を発生する正極と、低い電位を持つ負極の両方の環境で安定でなければならない。また、リチウム塩を溶解してイオン伝導性を与えることと電極材料と反応しないようにするため、非プロトン性で極性を持ち高誘電率と低粘度性とイオンとの適度な溶媒和能力を有する必要がある。これらの条件を満たすものとして、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL) ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメトキシエタン (DME) などが用いられている。しかし、単一の溶媒では上記の条件を同時に満たすことができないため、数種類の溶媒を混合した電解液が用いられている。電解質塩は、有機溶媒中で容易にイオン解離し、高いイオン移動性をもつために、ハロゲン系の、1価の陰イオンからなる塩が望ましい。現在使用されている電解質塩として、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、



過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ ) などが主に用いられている。

この電解液に最も必要な特性は、Li イオンの輸送能力である。有機溶媒系ではリチウムイオン伝導率が  $10^{-2}\text{S/cm}$  と、水溶液系に比べると1桁以上低い値であるが、先にも説明したように高い電位を発生する正極と、低い電位を持つ負極の両方の環境で安定でなければならぬため、水溶液は使用できず実際には有機溶媒を用いている。

しかし、これら有機溶媒は揮発性があり、気化したガスは発火する可能性がある。そのため、本研究で重視している安全性という点では、有機溶媒は今後、車載用、家庭用大型電源に展開するにあたり、リチウムイオン電池の大型化が困難な状況である。そこで、この安全性を求めるために現在新たな電解質として固体電解質が注目されている。

## 1-6 固体電解質

固体電解質には有機固体電解質と無機固体電解質 (酸化物、窒化物、硫化物) がある。

有機固体電解質の代表的存在であるドライポリマー系電解質は比較的高いイオン伝導性と、薄膜化が可能であること、物理的・化学的に安定であるということ注目されている。Wright ら<sup>[2]</sup>がポリエチレンオキシド(PEO)にアルカリ金属塩を添加することによって優れたイオン伝導性を有することを見出し、Armond ら<sup>[3]</sup>によってリチウム電池用固体電解質としての研究へと至っている。

この PEO は固体であるため、漏液の心配がなく、構成部材を腐食しにくいという利点がある。また、揮発性溶媒を用いないので、発火などの危険性が少なく、電解液に比べ安全性の向上が見込める。

しかし、室温域ではイオン伝導率が電解液より低く、また 4.3V 以上の電圧を持つ電極を使用する場合電解質が分解してしまうことが知られている。

無機固体電解質のうち Alpen<sup>[4]</sup>によって発見された  $\text{Li}_3\text{N}$  は、室温で  $10^{-3}\text{Scm}^{-1}$  という高いイオン伝導性を示すことが知られている。しかし  $\text{Li}_3\text{N}$  は分解電圧が 0.44V と低く、リチウム電池の特長である電圧の高さを生かせない。

硫化物系ガラスは室温にてイオン伝導率が  $10^{-3}\text{Scm}^{-1}$  と高いが、極めて吸湿性が高いため水と反応し電解質としての能力を失ってしまい、さらに硫化水素を発生させるため危険であり、無水環境での適用が必要不可欠である。また、薄膜化が難しいため、電池内部の抵抗が大きくなってしまう事が欠点である。

そこで、固体酸化物型電解質に着目した。固体酸化物型には下図の種類がある。



伝導の次元性	構造	化合物	$\sigma/S \cdot \text{cm}^{-1}$ (温度)
一次元	$\beta$ ユークリプタイト	$\text{LiAlSiO}_4$	$10^{-3}$ (573K)
擬一次元	ラムスデライト	$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$7 \times 10^{-6}$ (室温)
	三重ルチル	$\text{LiNb}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{WO}_6$	$5 \times 10^{-5}$ (573K)
二次元	$\beta$ アルミナ	$\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$2.3 \times 10^{-3}$ (室温)
三次元	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	$\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$	$1.3 \times 10^{-1}$ (573K)
	逆蛍石	$\text{Li}_{5.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$	$7 \times 10^{-3}$ (573K)
	NASICON	$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$	$7 \times 10^{-4}$ (室温)
	$\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Li}_3\text{Sc}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	$1 \times 10^{-5}$ (室温)
	ペロブスカイト	$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3(x \doteq 0.1)$	$1 \times 10^{-3}$ (室温)
	ガーネット	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$5 \times 10^{-4}$ (室温)

#### 主な無機固体酸化物型電解質材料

この図の伝導の次元性は結晶構造中の中を Li イオンがどのように動いているかを表しているものである。一次元はトンネルを通るように Li イオンが伝導し、二次元は平面上を Li イオンが動く状態である。また、三次元は結晶中をランダムに動くことができ、Li イオンが結晶中を移動し易いと考えられる。そこで、この三次元の中の NASICON 型の構造を持つ着目する。この NASICON(Na Superionic Conductor)型は  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  の組成の Na イオン伝導体が由来であり、この同一構造のことを NASICON と呼ぶ。特に、NASICON 型化合物の中で、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.3}\text{M}'_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  [ $\text{M}'$ : Al, Sc] は高いイオン伝導度を示し、この Al を用いた時の Li/Ti/Al の比によってリチウムイオン伝導率が変化する特徴がある。そこで、この材料に着目し、本研究を行う。

また、酸化物固体であるため、4.3V 以上の電圧を持つ電極を使用しても安定性が高いため、電解質の分解が起こらない。そのため、現状にあるリチウムイオン電池の性能以上のものを作れる可能性がある。つまり、電圧の高い電極を使用することができるならば、一度に取り出せるエネルギーが大きくなるため、出力の向上が期待できる。

#### 1-7 全固体電池の特徴

最近、パソコンや携帯に搭載されているリチウムイオン電池の発火事件が相次ぎ、使用においての安全面では問題が生じる。そこで、電解質に固体を用いた全固体電池が注目されている。

この全固体電池は今までに説明したように電解質に固体を用いることで安全性を向上できるものである。液系電解質では Li イオン以外に対アニオンや溶媒分子も移動するため、アニオンの酸化や溶媒の電気化学的分解反応などの副反応が生じやすい。それに対して、一般に無機固体電解質は、アニオン性を帯びた不動の副格子と可動の Li イオンより構成されており、可動のアニオンや溶媒分子が存在しない。その結果、電池性能の低下に繋がる副反応が生じにくいものとなる。そのため、安定した電解質が常に保たれるため、安全性の向上につながっている。例えば S.D.Jones ら<sup>10</sup>によって報告された薄膜全固体リチウム電池では 10,000 サイクルもの充放電サイクル寿命が確認されており、極めて信頼性の高い電池となっている。そのため、大型電池の作製に最適なものと考えられる。

また、電解質は Li イオンの移動をさせるためのスペースがあればよいので、液系電解質と違い、薄膜化をすることが可能であり、抵抗を低減できる。つまり、電解質の量を極限まで少なくし、超薄膜型の全固体電池を作ることができ、軽量・小型化が可能で、エレクトロニクス機器の電源としても極めて魅力的である。

## 1-8 正極

リチウムイオン電池用正極材料の一つとして  $\text{LiFePO}_4$  が挙げられる。この  $\text{LiFePO}_4$  は非常に安価な鉄を用いるため、現在使用されているコバルトよりもコストの面で優れている。さらに、サイクル特性が良好で、理論容量は約 170mAh/g であり、エネルギー密度にして約 550Wh/kg という従来の  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  といった材料を上回る点がある。また、この  $\text{LiFePO}_4$  はオリビン型構造の一つであり、このオリビン型構造には  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$  などのものがあり、 $\text{LiMnPO}_4$  は作動電位が約 4.1V を示し、 $\text{LiNiPO}_4$  においては 5V 以上でニッケルの酸化還元が起こると予想されているため、高電位の電池の可能性を秘めている。

高電圧の電池を作る上で問題になるのが温度による分解が考えられるが、 $\text{LiFePO}_4$  つまりオリビン型構造は酸化物系材料と異なり、リン酸塩系の材料である。このリン酸塩系の特徴として、 $\text{LiFePO}_4$  では Li イオンが脱離した場合、 $\text{FePO}_4$  となり、先に述べた 250℃ 付近で大きな発熱は起こらず、分解はされない。そのため、電池の安全性に大きく影響するため  $\text{LiFePO}_4$  は安全な正極材料として注目されている。

正極材料として最初に実用化された材料は  $\text{LiCoO}_2$  である。 $\text{LiCoO}_2$  は他の正極材料に比べて比較的容易に合成することができ、組成のずれも特性のばらつ

きも大きくないことが特徴である。このため、 $\text{LiCoO}_2$  が正極材料として広く用いられている。また、他の正極に比べ、電子伝導率が高く半導体としても分類することができる。そのため、現状の電極作製時の導電材を少なくできる。

$\text{LiCoO}_2$  は実用化が早期に行われているため、様々な特性改善が行われている。充電が進むにつれて、構造不安定性と  $\text{Co}^{4+}$  の化学的な不安定性となるが、格子の安定性を改善する目的で、Co を所定量 Al で置換したもの、及び、Li または Co を Mg で置換した  $\text{LiCoO}_2$  のサイクル耐久性が改善できることが報告されている。そのため、これらのことが確認されている  $\text{LiCoO}_2$  は改良を行う事で今後も期待できる正極材料である。

### 1-9 電極 / 電解質の間の抵抗について

電極、電解質においてのそれぞれの抵抗成分は使用している物質の性能や厚みなどに起因する。電極においては粒子同士の接触であり、電子伝導性が低い場合抵抗が大きくなる場合があるが、粒子を小さくすることで抵抗を低減し、また、薄膜化をすることで抵抗を下げることもできる。電解質においても薄膜化が可能であり、抵抗を下げることもできる。

電極と電解質の間の抵抗は一般に界面抵抗と呼ばれる。この界面抵抗はある種のものから別の種のものに移る時の抵抗であるため、電極抵抗と電解質抵抗より大きな抵抗と考えられる。そのため、電池を作る上でもっとも抵抗が高いと考えられるのは界面抵抗であるため、その抵抗を下げることであれば Li イオンの移動が速くなり、充放電を素早くすることができる可能性があるため、この界面抵抗について調査する必要がある。

### 1-10 本研究の目的、流れ

本研究の目的はリチウムイオン電池の安全性の向上を目指すものである。その方法として全固体電池が挙げられるが、先にも説明したように電池内部において電極と電解質の界面抵抗が大きな問題となる。そのため、抵抗成分を調査することが極めて重要である。抵抗成分が判明しているならば、どのような方法を用いれば、それぞれの抵抗成分を制御できるのかを調べることができるからである。そこで、電極と電解質の間の界面抵抗のメカニズムは明らかにし、抵抗の低減方法を探索する。

本研究の流れとして、調査するために必要な電解質材料の合成から行う。この評価方法として、X 線回折による結晶構造解析及び、リチウムイオン伝導率

による評価を行う。

また、電極と電解質の接触を図るため、スパッタリング法による電極の薄膜化をし、複雑な抵抗成分の解析を行いやすくする。この時、焼き付け時の温度等を変化させる。

これらを行い、セルを作製し、この実験の目的である界面抵抗成分を特定し、界面抵抗について調査する。

# 本論

## 2-1 無機固体電解質 LATP[Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] の合成及び、評価

全固体電池に必要となる無機固体電解質に LATP[Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] をゾルゲル法で合成した。合成方法は Fig.2-1-1 のフローチャートに示す。

出発物質に Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> とクエン酸[C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>]を 80℃で 1 時間熱攪拌させた。さらに、蒸留水を加え 250℃で溶かし水溶液とし、120℃で 1 時間 30 分熱攪拌させた。また、LiNO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 及びクエン酸を蒸留水に溶かした水溶液を先ほどの溶液に加え、30 分熱攪拌させ、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O とクエン酸を蒸留水に溶かした水溶液を加え、1 時間熱攪拌した。そこへ、エチレングリコールを加え、1 時間 30 分熱攪拌させ、150℃の温度で水分を揮発させた。ゲル状の試料をさらに乾燥させるために、電気炉を用い、150℃の温度で 4 時間乾燥させた。500℃の熱処理を 4 時間行い、乳鉢で試料を砕き粉末状態で 750℃4 時間焼成した。その後、ペレット状に成型し、950℃6 時間焼結させた。

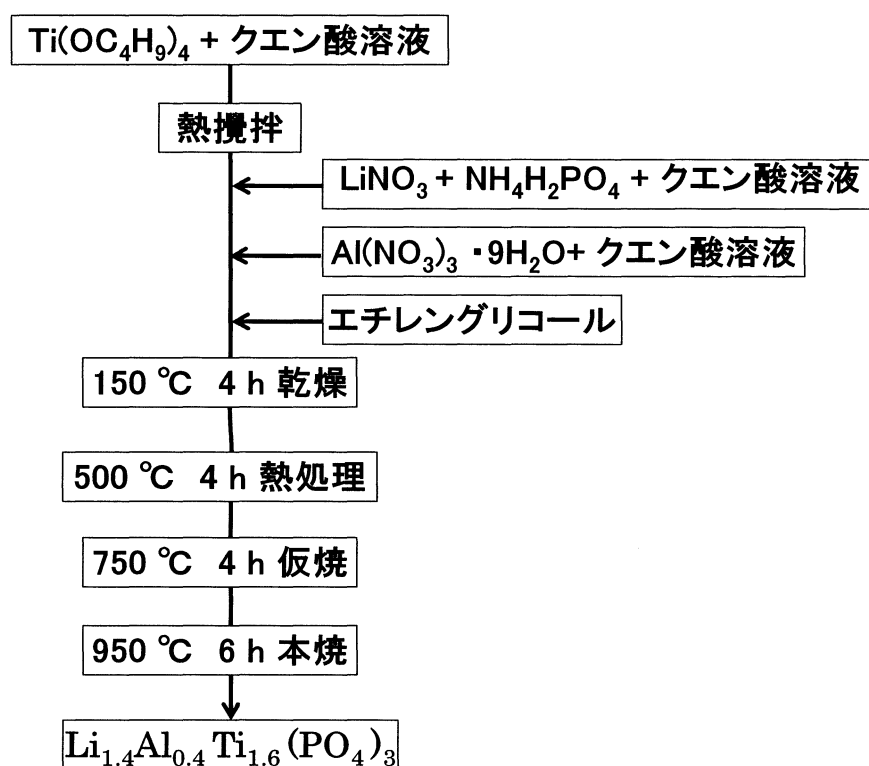


Fig.2-1-1 LATP の合成フローチャー



この物質の評価方法として結晶構造解析及び、リチウムイオン伝導率測定を行った。リチウムイオン伝導率測定を行う際、集電体としてスパッタリング法を用い、Au を堆積させ集電体とした。このスパッタリング条件はスパッタ出力 20W、ガス雰囲気を Ar、ガス圧を 0.4Pa、製膜時間を 20 分で行った。結晶構造解析の結果を Fig.2-1-2 に示し、抵抗の温度依存性を Fig2-1-3 に示す。

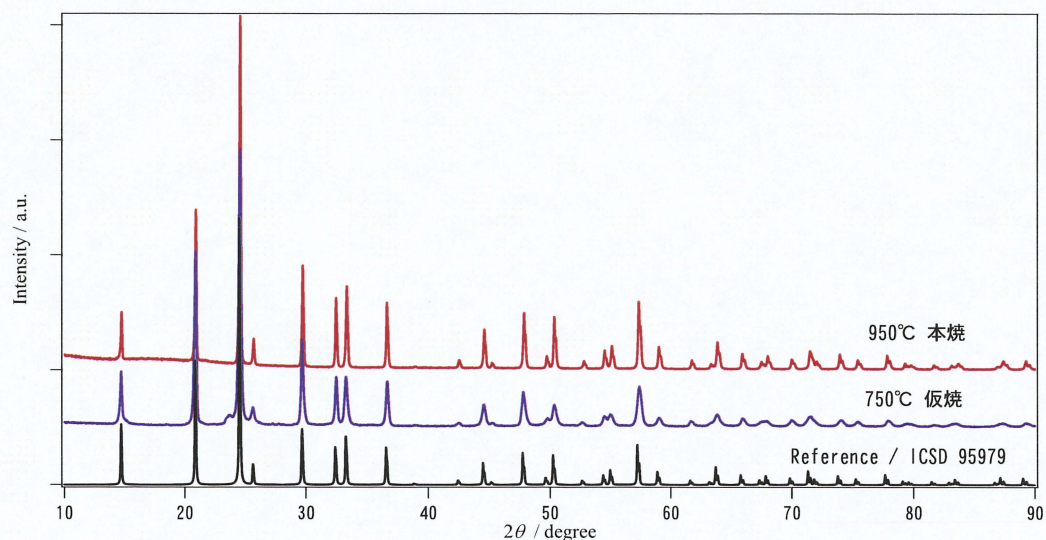


Fig.2-1-2 LATP の X 線スペクトル

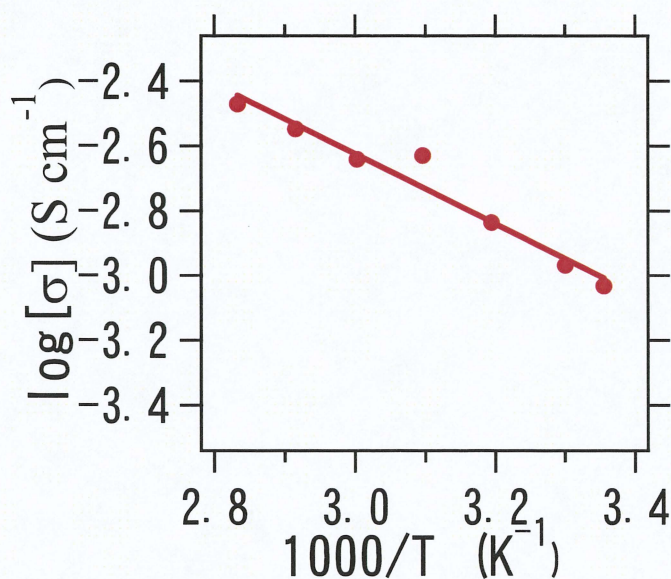


Fig.2-1-3 LATP のリチウムイオン伝導率の温度依存性



Fig.2-1-2 から本焼 950℃を行うことにより、目的物質である結晶構造と同一のものが得られたと考えられる。また、常温でのリチウムイオン伝導率は Xiaoxiong Xu<sup>[6]</sup>らによって  $6.13 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  と報告されており、本実験においては  $9.28 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  と文献値よりも高い値であった。さらに、Fig.2-1-3 のリチウムイオン伝導率の温度依存性から物質固有の活性化エネルギーを求めたところ、文献値においては 28-48kJ/mol であり、本実験では 21kJ/mol であったが、結晶構造解析と総合して考えると、ほぼ同一の試料が得られたと考え、本実験において十分に使えるものと判断した。

## 2-2 スパッタリング法による薄膜電極作製

本実験は電解質と電極を接触させる方法として、スパッタリング法を用いる。ターゲットとして電極を用い、電解質を基板材料とし、電極に  $\text{LiFePO}_4$  及び、 $\text{LiCoO}_2$  を用いた。 $\text{LiFePO}_4$  は先行研究<sup>[7]</sup>において良好な条件が明らかであるため、 $\text{LiCoO}_2$  においてスパッタリング条件を探索した。

スパッタリング電極  $\text{LiCoO}_2$  の特性を調べるために、基板に Au を用い、スパッタ出力 50W、ガス雰囲気を Ar、ガス圧を 2.0Pa、製膜時間を 1 時間で行った。さらに、焼き付けを行わないものと焼き付け温度として 300-700℃の範囲で 1 時間焼き付けした。この評価方法は液体電解質 EC:DEC(1M  $\text{LiClO}_4$ )と対極にリチウムを用いたコイン型セルを作製し、充放電試験を行う事で評価した。コイン型セルを Fig.2-2-1 に示し、充放電試験結果を Fig.2-2-2 に示す。

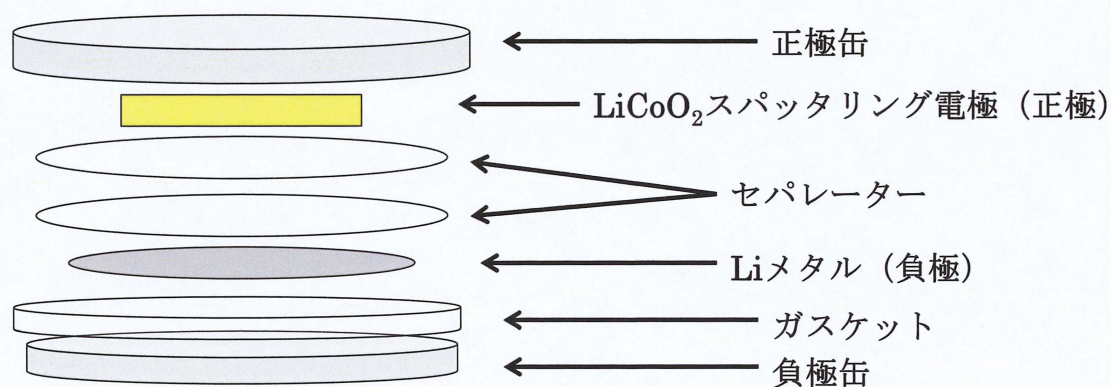
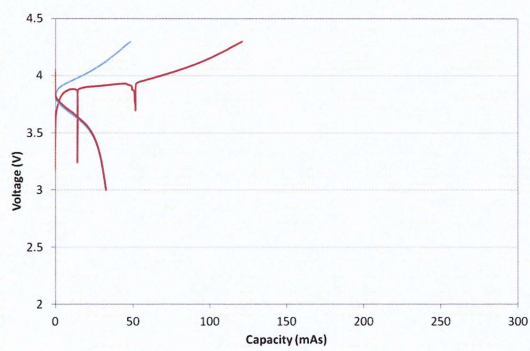
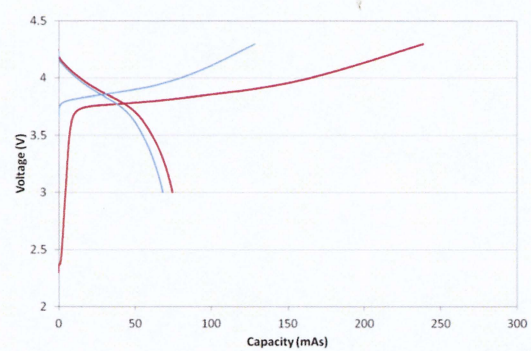


Fig.2-2-1 コイン型セルの構成

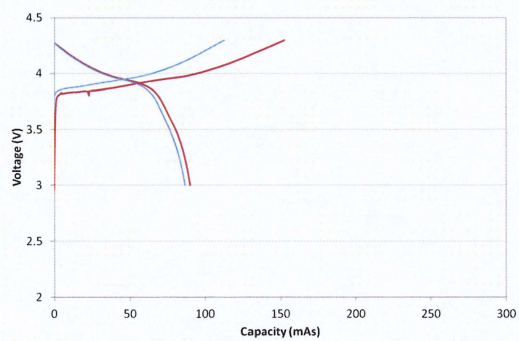




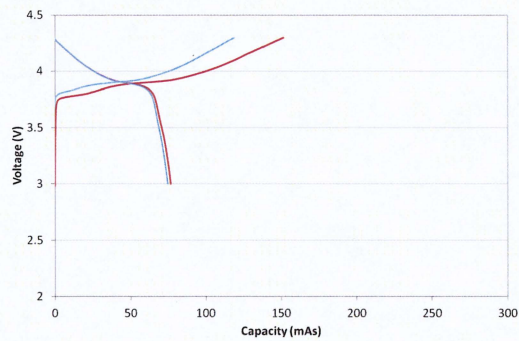
(a) なし



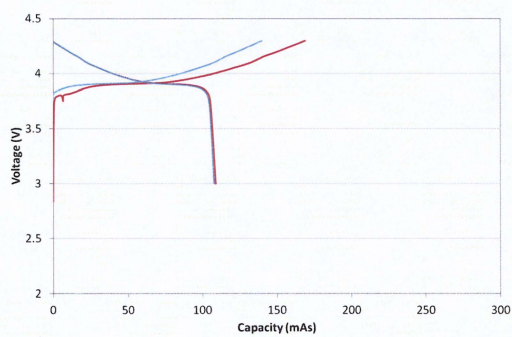
(b) 300°C



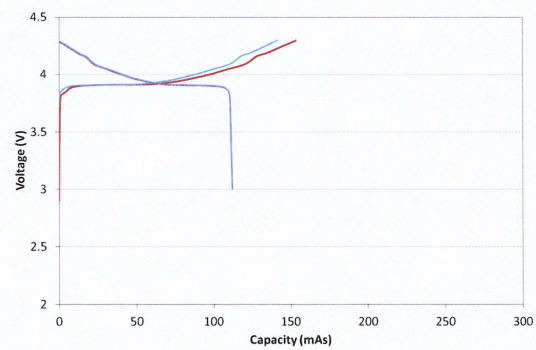
(c) 400°C



(d) 500°C



(e) 600°C



(f) 700°C

Fig.2-2-2 LiCoO<sub>2</sub> の焼きつけ温度別による充放電試験結果



Fig.2-2-1 では赤線が1サイクル目を表し、青線が2サイクル目を表している。(a)の1サイクル目の充電途中において電圧が急に下がることが見られる。また、(b)では1サイクル目に対して2サイクル目において容量が大きく下がっていることがわかる。これらに対し、(c),(d)では容量が低いもののサイクル性が良く、(e),(f)では容量も大きくサイクル性が良い状態が確認できる。この原因はスパッタリング法により、結晶性の高いターゲット材料が非晶質状態で堆積するため、実際のターゲット試料と異なった材料ができることが原因と考えられる。そのため、焼き付け温度が上昇するにつれて結晶性が高くなり、良好な充放電ができていると考えられる。

## 2-3 固体電解質と電極の反応

### 2-3-1 固体電解質 LATP と電極材料の反応確認

本実験の目的は固体電解質と電極との間の界面抵抗をちょうさすることである。そのため、スパッタリング法を用い、界面を形成しているが先の結果から、良好な充放電の可能なセル作製には電極の焼き付けが必要である。そこで、固体電解質 LATP と本実験で用いる電極の  $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  の反応性について確認した。確認方法として、粉末試料の LATP にそれぞれ  $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  の粉末試料を重量比 1:1 で混合した。その混合試料に熱処理をすることで副生成物を結晶構造解析により確認した。熱処理時間は LATP と  $\text{LiFePO}_4$  は 1 時間行い、LATP と  $\text{LiCoO}_2$  は 3 時間行った。LATP と  $\text{LiFePO}_4$  混合飼料の結果を Fig.2-3-1-1 に示し、LATP と  $\text{LiCoO}_2$  混合飼料の結果を Fig.2-3-1-2 に示す。

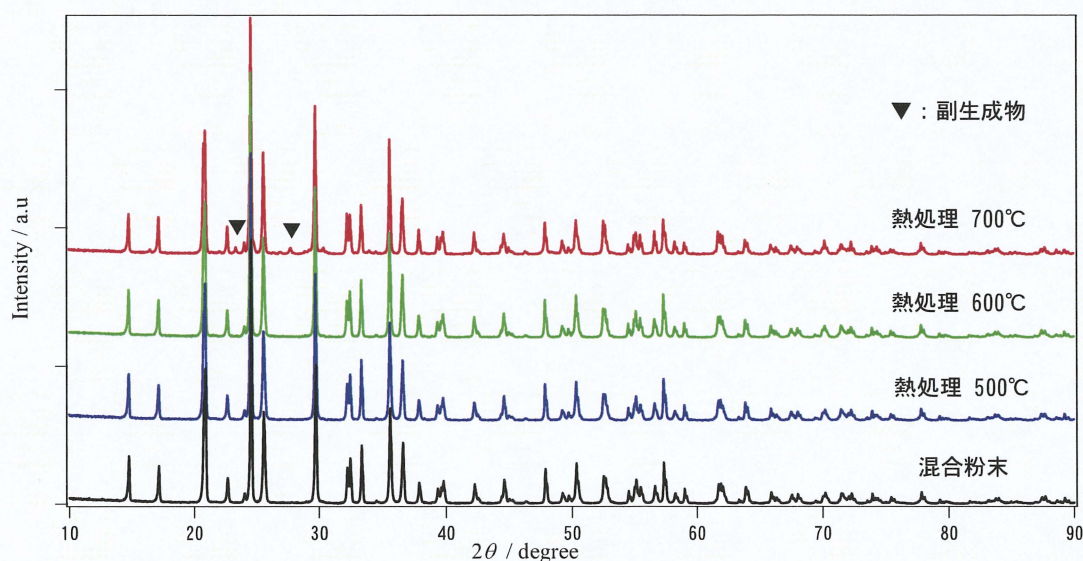


Fig.2-3-1-1 LATP と  $\text{LiFePO}_4$  混合粉末の X 線スペクトル



Fig.2-3-1-1 から、LATP と  $\text{LiFePO}_4$  の熱処理による反応は  $700^\circ\text{C}$  付近から起こっている事が確認できる。この  $25^\circ$  及び、 $28^\circ$  付近の副生成物ピークは  $\text{AlPO}_4$  であることが確認できた。そのため、焼き付け温度として  $600^\circ\text{C}$  付近において LATP と  $\text{LiFePO}_4$  の間に良好な界面が形成できると考えられる。

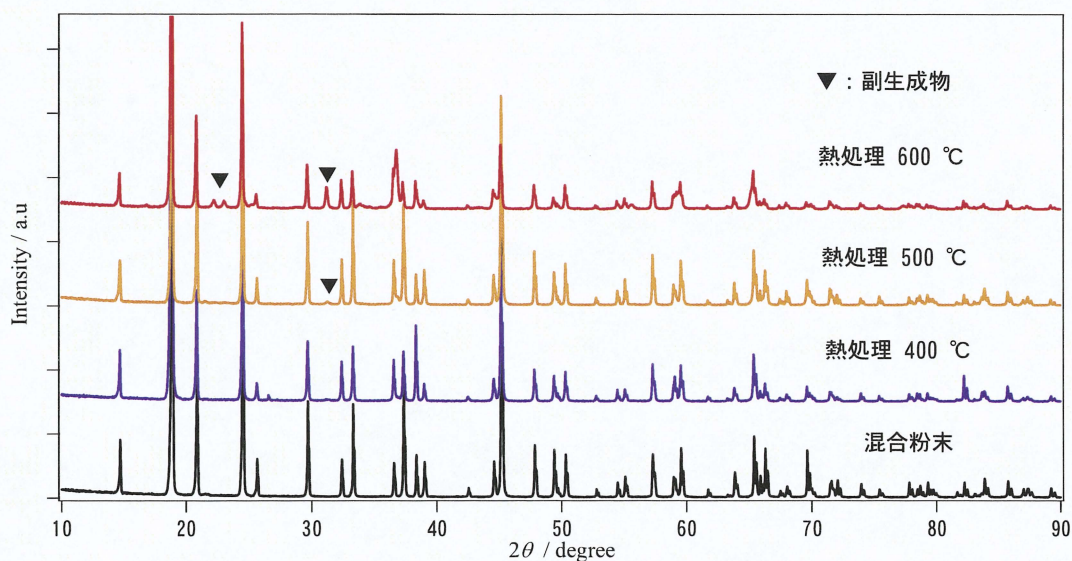


Fig.2-3-1-2 LATP と  $\text{LiCoO}_2$  混合粉末の X 線スペクトル

Fig.2-3-1-2 の結果から、LATP と  $\text{LiCoO}_2$  混合粉末の熱処理による反応は  $500^\circ\text{C}$  付近より起こっていると考えられる。熱処理  $500^\circ\text{C}$  では  $32^\circ$  付近に  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のピークが確認でき、熱処理  $600^\circ\text{C}$  においては  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $25^\circ$  付近に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の副生成物ピークが確認できる。

2-2 の結果と総合して考えると、LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の組み合わせは焼き付け温度が  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  付近に副生成物が少なく、充放電においても良好な電極及び界面が形成できると考えられる。



### 2-3-2LATP 基板上の電極状態確認

LATP を基板に用い、スパッタリング法で  $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  をそれぞれ堆積させた。基板を Au から変更するため、以下の条件でそれぞれ行った。

$\text{LiFePO}_4$  をターゲット材料にした時、Ar 雰囲気、スパッタ圧力を 2.6Pa、出力を 30W、スパッタ時間を 2 時間で行い、熱処理を Ar 雰囲気下のもと 600℃ で 1 時間行った。この熱処理温度の理由として先行研究において、 $\text{LiFePO}_4$  のみのスパッタリング電極は熱処理温度が 600℃ 以上において充放電ができ、この温度以上が必要なためである。また、 $\text{LiCoO}_2$  に関しては Ar 雰囲気、スパッタ圧力を 2.0Pa、出力を 50W、スパッタ時間を 1 時間で行い、熱処理を空气中で 300-600℃ の範囲で確認した。熱処理時間は 3 時間行った。電極状態を結晶構造解析で確認した。Fig.2-3-2-1 に  $\text{LiFePO}_4$  を、Fig.2-3-2-2 に  $\text{LiCoO}_2$  を用いた時を示す。

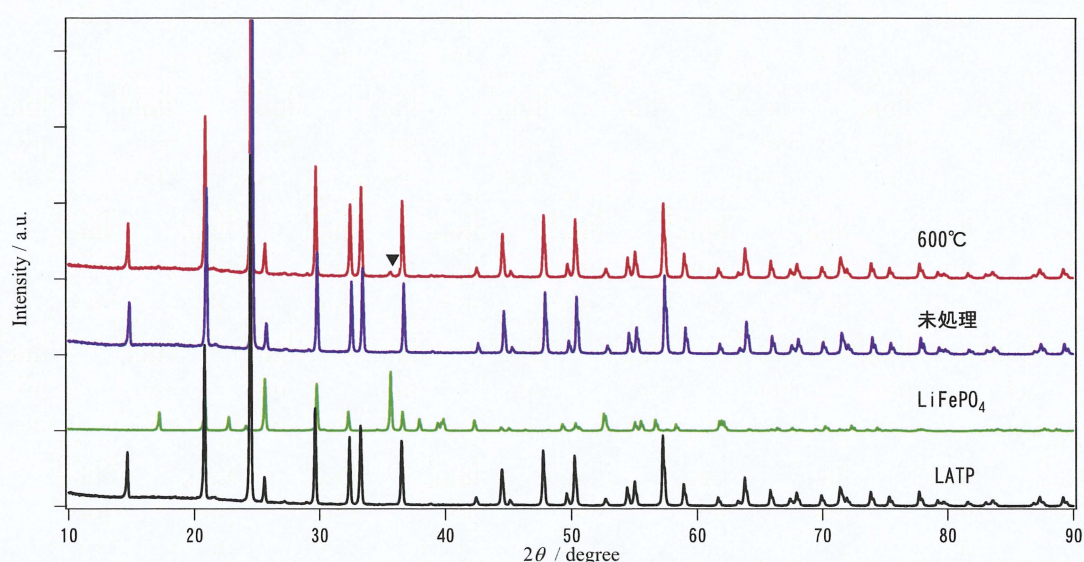


Fig.2-3-2-1 LATP 基板上  $\text{LiFePO}_4$  スパッタ電極の X 線スペクト

Fig.2-3-2-1 からスパッタリング後の未処理の状態では  $\text{LiFePO}_4$  のピークは見られなかった。しかし、600℃で焼き付けを行うと、35° 付近において  $\text{LiFePO}_4$  の小さなピークを確認することができ、600℃の焼き付けにおいて LATP に  $\text{LiFePO}_4$  が結晶質で堆積できていると考えられる。そのため、未処理の状態では堆積した量も少なく、非晶質状態であったために、感知することができなかったと考えられる。



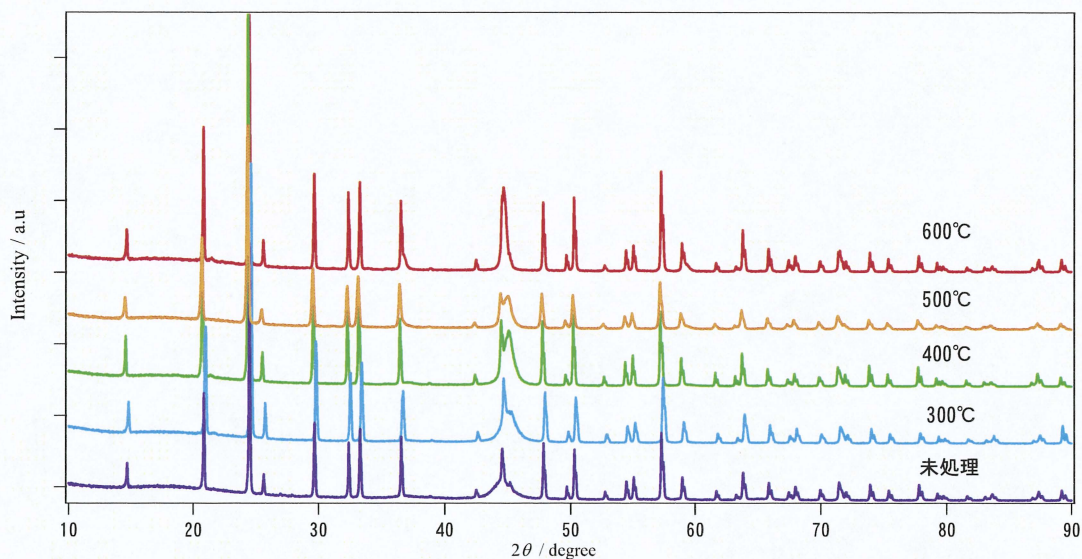


Fig.2-3-2-2 LATP 基板上 LiCoO<sub>2</sub> スパッタ電極の X 線スペクトル

Fig.2-3-2-2 において 45° 付近に注目する。スパッタリングした後の未処理ではブロードのピークが確認できる。これは LiCoO<sub>2</sub> が堆積している事が確認でき、さらに、微粒子状態で堆積している事がわかる。さらに、焼き付けを 300-600℃まで行うことで、ブロードであったピークがシャープなピークに変わり、結晶性が向上している事が確認できる。また、2-3-1 の結果から、熱処理 500℃以上で副生成物が確認できたが、薄膜状態では生成量が少なく確認することができなかった。そのため、これらの焼き付け条件のサンプルを用いて界面抵抗の調査を行った。

## 2-4 界面抵抗測定用試験セル

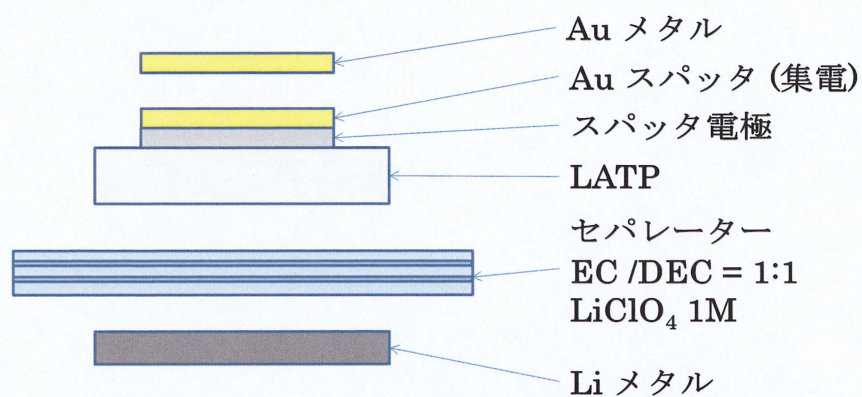
### 2-4-1 界面抵抗測定用試験セルの構成

本実験の目的は界面抵抗の調査であるため、抵抗を測定する必要がある。そこで、セルを作製し、電池内部の抵抗について交流インピーダンス法を用い、調査した。このセルを作製する上で重要となるのはセルの充放電試験が可能であり、また内部抵抗を分離できるセルを作製である。この理由として充放電試験は後述するため、内部抵抗を分離する必要性を述べる。

基本的なセルにおいて、セル内部では様々な抵抗が存在する。そこで、直流を流すことで、求められる抵抗はセル全体の抵抗となるため、本実験では交流



インピーダンス法を用いる。しかし、この交流インピーダンス法ではセル内部のそれぞれの抵抗を対応する周波数の違いを用いて測定している。そのため、同じ周波数帯で異なる抵抗が感知される可能性があり、正極と電解質の間に存在する界面抵抗を調査する際、別の成分も含む可能性がある。そこで、セル内部の抵抗をそれぞれ分離することが必要となる。これを満たすセルを考慮し、作製したセルを Fig.2-4-1-1 に示す。



(a)



(b)

Fig.2-4-1-1 界面抵抗測定用試作セル (a) 内部構造 (b)外装



Fig.2-4-1-1(a)の内部構造では 2-3-2 で作製した試料の電極表面に集電体としてスパッタリング法を用い、Au を堆積させた。スパッタリング条件は 2-1 で使用した条件と同条件で行った。さらに、集電体との接触を良好にするために、Au の板を用いることで、接触性の向上を行った。また、本実験で用いている電解質材料 LATP はリチウム金属と接触すると成分の Ti が還元されてしまい、電解質としての機能を失う報告がされている。<sup>[8]</sup>そこで、緩衝層として液体電解質 EC:DEC(1M  $\text{LiClO}_4$ )[エチレンカーボネート:ジエチレンカーボネート(過塩素酸リチウム)]を用いた。対極に Li メタルを使用し、Fig.2-4-1-1(b)の外装の中に Fig.2-4-1-1(a)を組み込み、物理的に圧着させることでセルとした。

## 2-4-2 界面抵抗測定用モデルセルによる充放電確認

2-4-1 で作製したセルを用いて定電流充放電試験を行った。充放電試験条件は  $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  はそれぞれ電子伝導率が異なるため、異なる条件で行った。 $\text{LiFePO}_4$  は  $2\mu\text{A}$  の定電流値とし、 $\text{LiCoO}_2$  は  $5\mu\text{A}$  の定電流値で行い、これらの定電流充放電測定結果を Fig.2-4-2-1、Fig.2-4-2-2 にそれぞれ示す。

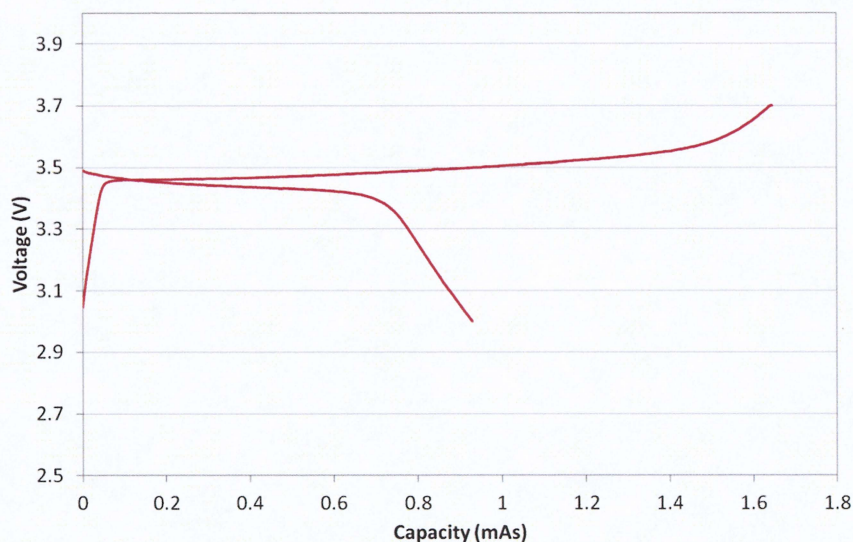
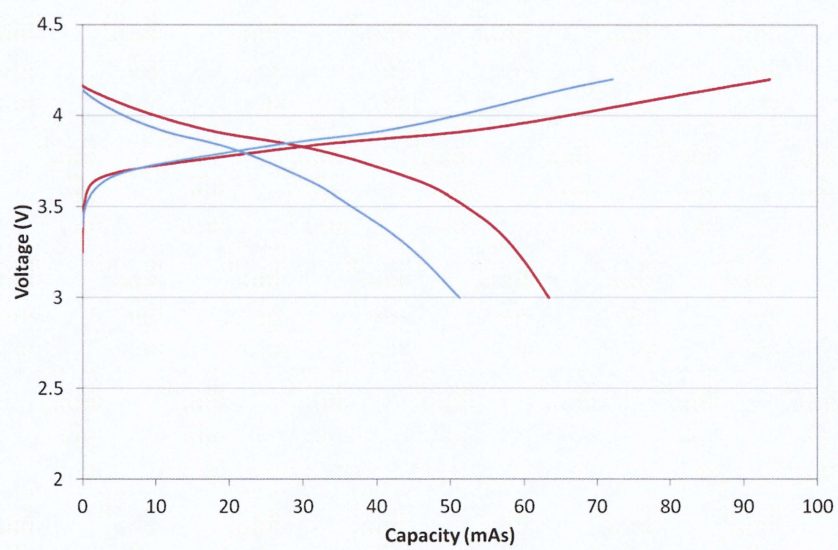


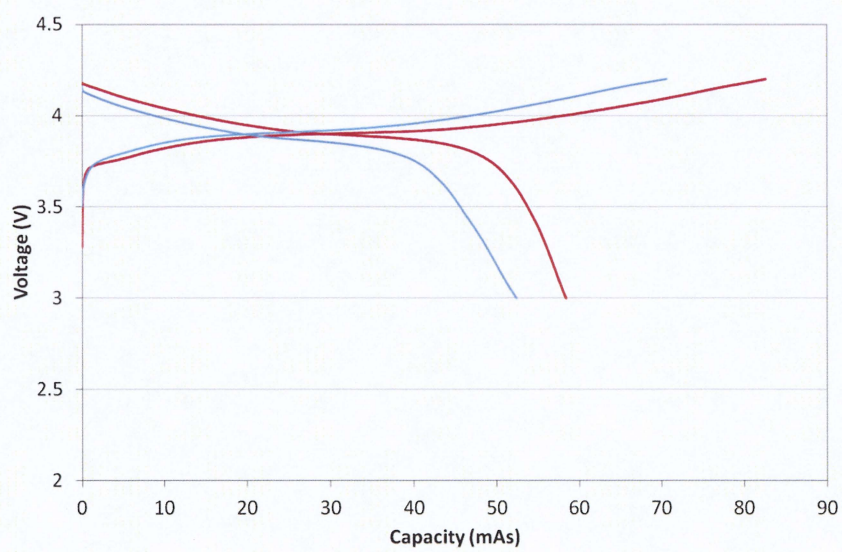
Fig.2-4-2-1  $\text{LiFePO}_4$  焼き付け温度  $600^\circ\text{C}$  の定電流充放電結果

$\text{LiFePO}_4$  は  $3.5\text{V}$  付近に電位平坦部分を持つ特徴がある。これに対し、Fig.2-4-2-1 から本実験で作製した試験セルにおいても  $3.5\text{V}$  付近に電位平坦部分が確認できる。このことから、LATP を基板に用い、 $\text{LiFePO}_4$  を堆積させたセルにおいて充放電が可能なセルを作製できた。そのため、この試験セルを用いて  $\text{LiFePO}_4$  と LATP の間の界面抵抗について調査できると判断した。



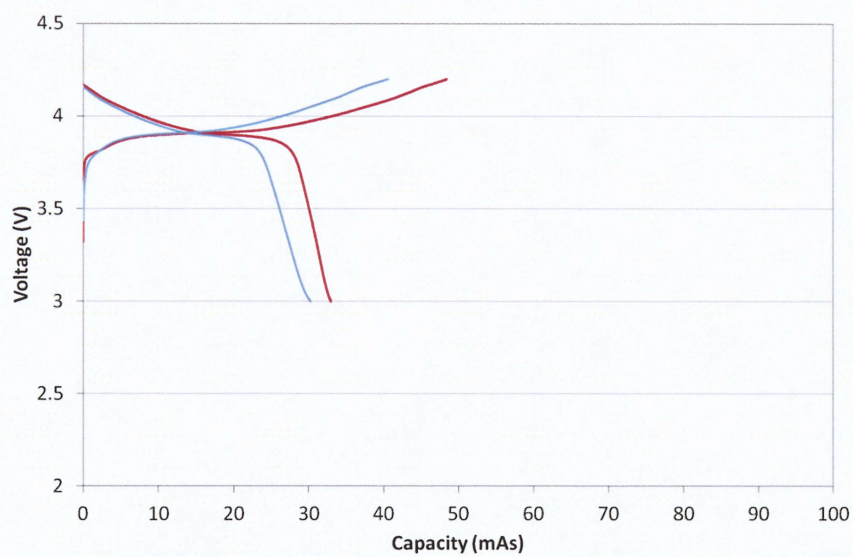


(a)

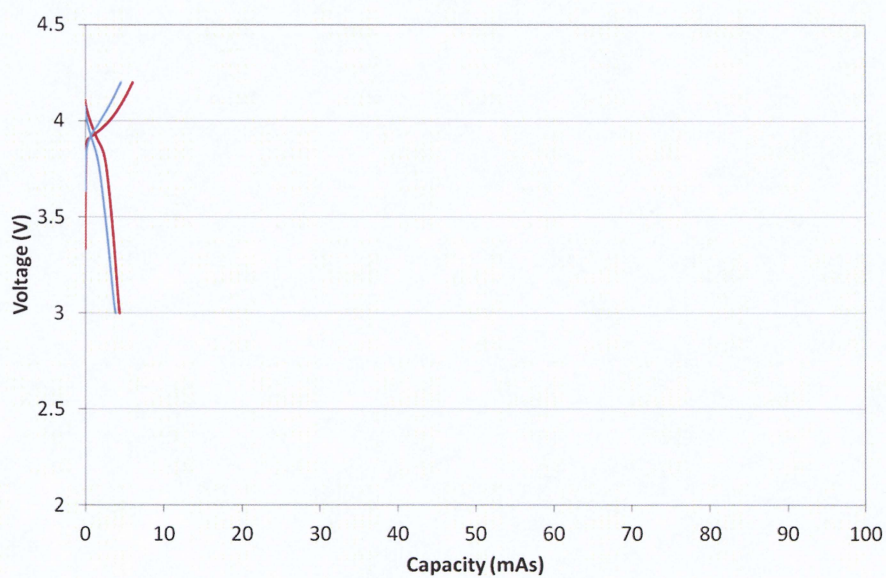


(b)





(c)



(d)

Fig.2-4-2-2 LiCoO<sub>2</sub> 熱処理温度別定電流充放電試験結果  
(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C



LiCoO<sub>2</sub>は3.9V付近に電位平坦部分を持つ特徴がある。そこで、Fig.2-4-2-2 から考えると、(a),(b),(c)においてその特徴が確認することができ、(d)においてはわずかに確認することができる。また、焼き付け温度が上昇するにつれて、放電容量が大きく減少している事がわかる。さらに、赤線が1サイクル目を表し、青線が2サイクル目を表しているが、1サイクル目と2サイクル目を比較すると焼き付け温度が上昇することで、容量維持率が向上している事がわかる。そこで、これらについて Table 1 にまとめる。

焼き付け温度	300℃	400℃	500℃	600℃
1 サイクル目の放電容量	63.2mAs	58.3mAs	32.8mAs	4.3mAs
2 サイクル目の容量維持率	80.7%	90.0%	91.4%	88.4%

Table 1

Table 1 を見ると、2 サイクル目の容量維持率は焼き付け温度 400℃ 付近から 90% 程を維持していることがわかる。これらの原因として考えられるのは、焼き付け温度が上昇することで、基盤に用いている LATP が LiCoO<sub>2</sub> と反応し、電極材料である LiCoO<sub>2</sub> が減少してしまったためだと考えられる。その概略図を Fig.2-4-2-3 に示す。



Fig.2-4-2-3 焼き付けによる界面変化

Fig.2-4-2-3 において焼き付けすることにより、接触面の赤い部分において反応が進行する。これが原因で、堆積させた  $\text{LiCoO}_2$  が消費されたため、1 サイクル目においての放電容量に差が生じたと考えられる。また、この時の赤い部分の反応においては 2-3-1 で確認した混合粉末による熱処理確認で考えられた  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が  $500^\circ\text{C}$  付近において生成し放電容量が減少したと考えられる。

容量維持率に関しては 2-2 で確認した焼き付け温度による  $\text{LiCoO}_2$  の結晶性の向上により、向上したと考えられる。焼き付け温度  $600^\circ\text{C}$  に関しては  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の生成が多く  $\text{LiCoO}_2$  電極がなかったために、放電容量、容量維持率ともに低かったと考えられる。

## 2-5 抵抗成分調査

### 2-5-1 界面抵抗測定用試験セルの抵抗成分分離

本研究の目的である界面抵抗を 2-4-1 で作製した試験セルを用いて確認する。そこで、抵抗を円弧として表すことができる交流インピーダンス法を用いた。交流インピーダンス法は交流を用いることで、抵抗成分を周波数による時間分割し、抵抗の確認を行った。先にも説明したが、セルには様々な抵抗が存在するため、この交流インピーダンス法を用いることで、目的の抵抗成分を調査できると考えた。

目的の界面抵抗を特定するために、抵抗成分ごとの周波数を確認した。考えられる抵抗成分として、電解質の LATP、EC:DEC、LATP/ EC:DEC の界面抵抗、 $\text{Li}/\text{EC:DEC}$  の界面抵抗、電極( $\text{LiFePO}_4$  or  $\text{LiCoO}_2$ )/LATP の界面抵抗が考えられる。そこで、これらの抵抗成分について温度  $30^\circ\text{C}$  の状況下で確認した。まず、本実験で作製した電解質 LATP の抵抗を測定するために、2-1 と同様に集電層に Au をスパッタリング法で堆積させ、抵抗の周波数を確認し、Cole-Cole Plot を Fig.2-5-1-1 に示す。



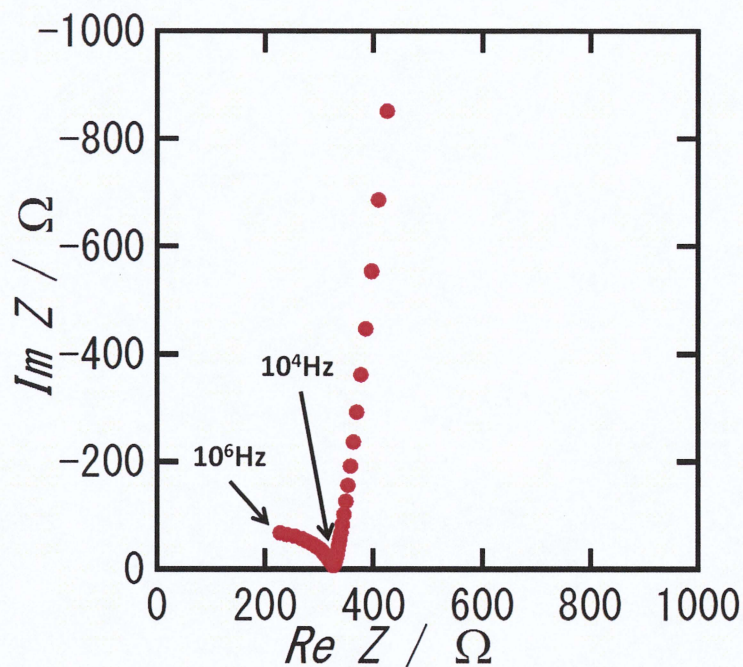


Fig.2-5-1-1 測定温度 30℃における Au/LATP/Au の Cole-Cole Plot

Fig.2-5-1-1 から、LATP の抵抗成分は周波数帯において  $10^4$ - $10^6$ Hz に半円が現れており、この周波数領域において抵抗が確認できたため、LATP はこの抵抗と判断した。

次に、EC:DEC の電解質抵抗及び Li/ EC:DEC の界面抵抗を測定するために、正極、負極ともに Li メタルを使用し、電解質に EC:DEC(1M LiClO<sub>4</sub>)を使用した Li/ EC:DEC/Li の対称セルを 2-2 で用いたコインセルで作製し、抵抗成分について調査した。その Cole-Cole Plot を Fig.2-5-1-2 に示す。



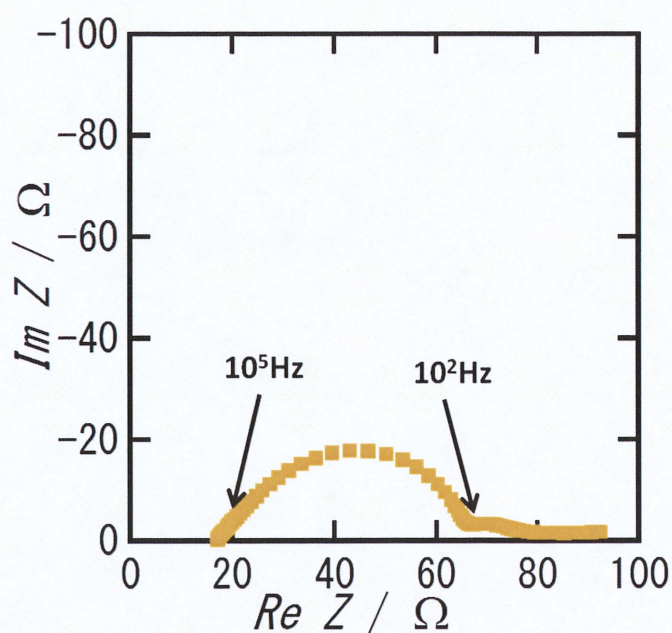


Fig.2-5-1-2 測定温度 30℃における Li/EC:DEC/Li の Cole-Cole Plot

Fig.2-5-1-2 にから、 $10^5$ - $10^6$ Hz において小さな抵抗成分が見られ、 $10^2$ - $10^5$ Hz において円弧として抵抗成分が確認できる。参考文献<sup>[9]</sup>から電解質抵抗は高い周波数帯で確認される報告があるため、EC:DEC の電解質抵抗は  $10^5$ - $10^6$ Hz と考えられる。さらに、この判断を Fig.2-5-1-3 を用いて説明する。

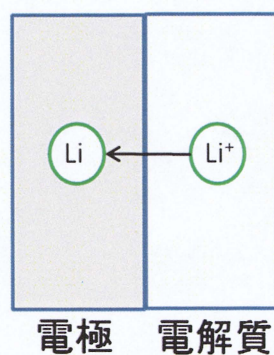


Fig.2-5-1-3 電極及び、電解質のリチウムイオン移動予想図

Fig.2-5-1-3で考えると電解質中ではLiイオンとして移動している事が考えられる。しかし、電極中ではLiとなるため、電解質と電極の間ではLiイオンとLiが変換さえるプロセスが発生すると考えられる。そのため、移動方法の異なる部分への移動を伴う界面抵抗は大きな抵抗となると考えられる。そのため、Fig.2-5-1-2で確認できる $10^2$ - $10^5$ Hzの周波数帯の抵抗はこのセルにある抵抗成分の中で一番大きいものと考えられるため、Li/EC:DECの界面抵抗と考えられる。0- $10^2$ Hzで横軸に並行な挙動を示しているが、考えられることとしてLi中でのイオン拡散が起こっていると考えられる。

次にLATP/EC:DECの界面抵抗を調査するために、電解質LATPの片側にAuをスパッタリング法で堆積させ電極にし、Li/EC:DEC/LATP/Auのセルを作製することで、LATP/EC:DECの界面抵抗を確認した。そのCole-Cole PlotをFig.2-5-1-4に示す。

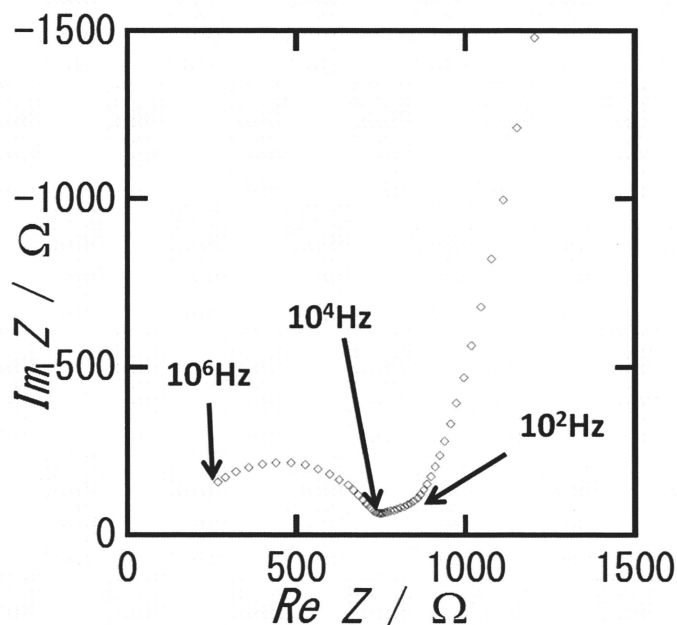


Fig.2-5-1-4 測定温度 30℃の Li/EC:DEC/LATP/Au の Cole-Cole Plot



このセルにおいて考えられる抵抗成分はこれまでに調査した LATP、EC:DEC の電解質抵抗、Li/EC:DEC の界面抵抗が考えられ、さらに LATP/ EC:DEC の界面抵抗が存在すると考えられる。そこで、Fig.2-5-1-4 の抵抗から考えると、 $10^4$ - $10^6$ Hz において LATP、EC:DEC の電解質抵抗が含まれており、 $10^2$ - $10^4$ Hz において Li/EC:DEC の界面抵抗が含まれていると考えられる。また、これまでの結果から抵抗値の絶対値で考慮すると LATP、EC:DEC の電解質抵抗を合わせた抵抗が  $10^4$ - $10^6$ Hz で生じると考えられるが、この合わせた値よりも大きな抵抗値を表している。そのため、この周波数帯において LATP/ EC:DEC の界面抵抗が存在すると考えられる。

これまでの抵抗成分をまとめると Fig.2-5-1-5 のようになる。

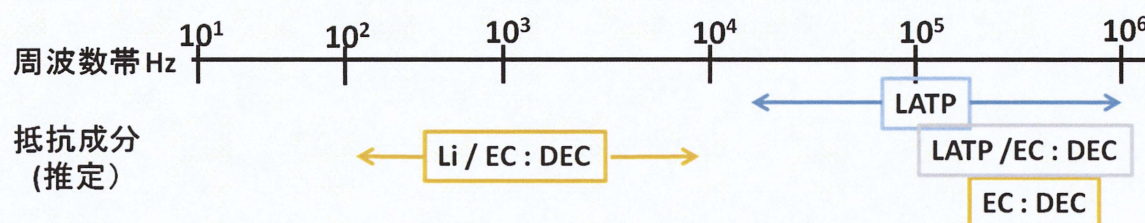


Fig.2-5-1-5 界面抵抗測定用セルの抵抗成分

## 2-5-2 LATP と $\text{LiFePO}_4$ の間の界面抵抗特定

2-4-1 で作製した界面抵抗測定用試験セルを用い、正極と電解質の間の界面抵抗を調査する。2-4-1 のセル作製時に充放電試験の可能なセルを作製することが重要と記述したが、その理由についてここで記す。正極と電解質の界面抵抗を交流インピーダンス法で測定することで特徴な変化をすることが知られている。それは、電極中の Li 量に対し、界面抵抗値が増減することである。<sup>9)</sup>そこで、充放電試験の可能なセルを作製し、充放電をすることで、化学的な Li の挿入脱離を行い、正極と電解質の界面抵抗の特定を行った。

焼き付け温度  $600^\circ\text{C}$  の  $\text{LiFePO}_4$  スパッタリング電極を用い、充電時の電圧の変化に伴い、界面抵抗用試験セルの抵抗成分変化を確認した。その抵抗を Fig.2-5-2-1 に示す。



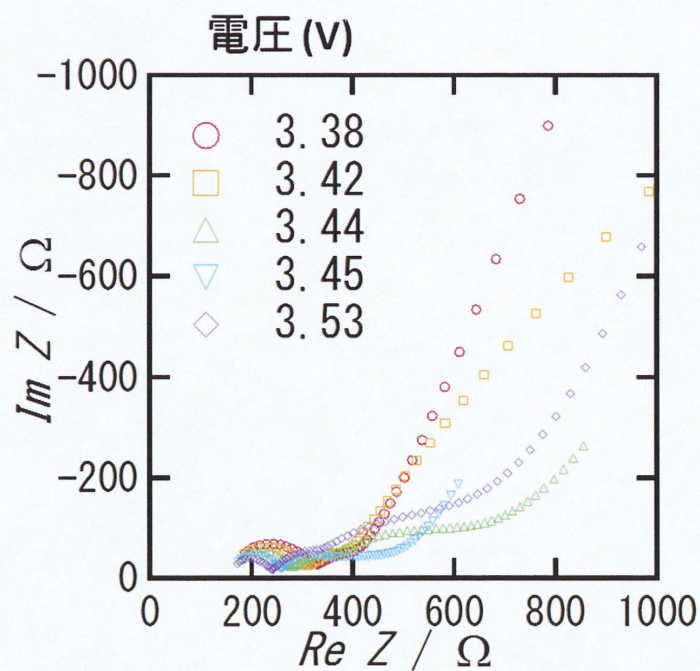


Fig.2-5-2-1 LiFePO<sub>4</sub>を用いた電圧変化に伴う抵抗変化の Cole-Cole Plot

Fig.2-5-2-1 から、セルの電圧が変化すると抵抗が変化している事が読み取れる。抵抗成分それぞれが変化しているようにみられるが、ここで注目するのは  $10^1$ - $10^2$ Hz の低周波側の抵抗の変化である。そこで、この抵抗値と充電状態 (State of charge [SOC])に関して、Fig.2-5-2-2 に示す。



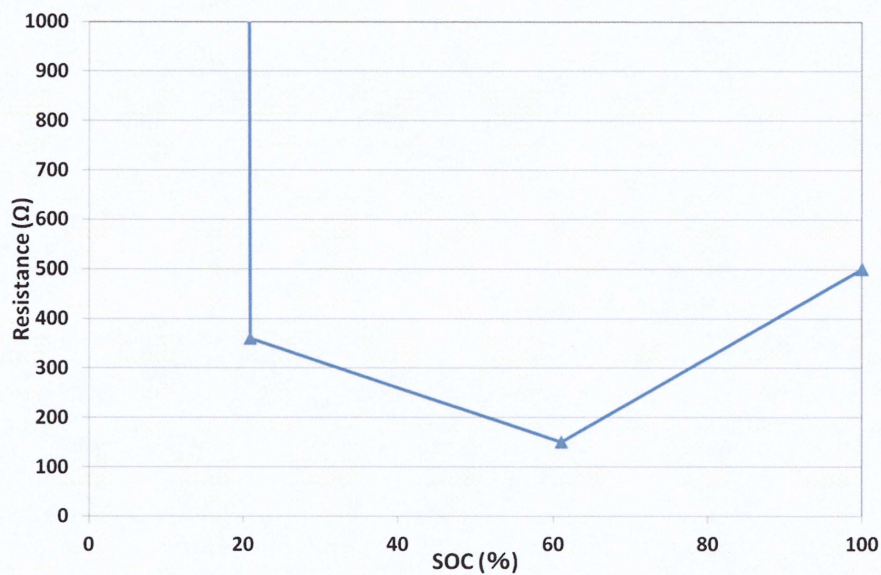


Fig.2-5-2-2 LiFePO<sub>4</sub> を用いたセルの抵抗値と充電状態の関係

Fig.2-5-2-2 から、充電状態の変化につれて、抵抗値が増減している。そのため、先に説明した Li 量と界面抵抗値の関係と同様の変化が確認することができ、Fig.2-5-2-3 に示す赤線部分の抵抗が LATP と LiFePO<sub>4</sub> の間の界面抵抗と考えられる。

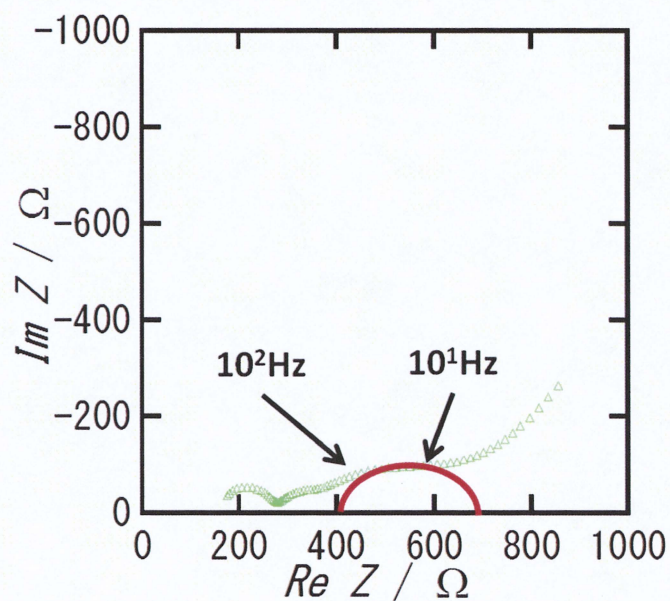


Fig.2-5-2-3 LiFePO<sub>4</sub> を用いた界面抵抗測定用セルの Cole-Cole Plot



### 2-5-3 LATP と $\text{LiCoO}_2$ の間の界面抵抗特定

2-5-2 と同様に LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の間の界面抵抗を調査した。使用したサンプルとして 焼き付け温度  $500^\circ\text{C}$  の  $\text{LiCoO}_2$  スパッタリング電極を用い、充電時の電圧の変化に伴い、界面抵抗用試験セルの抵抗成分変化を確認した。その抵抗を Fig.2-5-3-1 に示す。

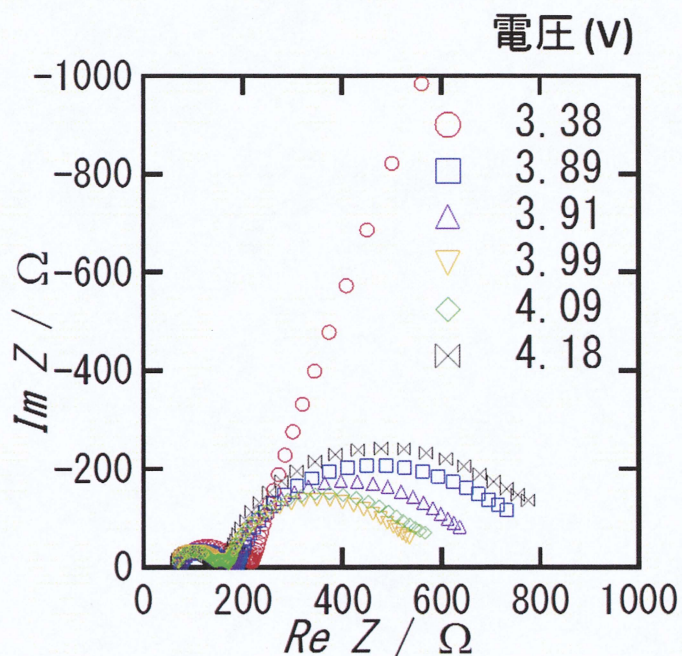


Fig.2-5-3-1  $\text{LiCoO}_2$  を用いた電圧変化に伴う抵抗変化の Cole-Cole Plot

Fig.2-5-3-1 から、2-5-2 と同様に電圧に対して抵抗値が変化していることがわかる。しかし、この抵抗が変化している周波数帯は  $10^0$ - $10^2\text{Hz}$  である。そこで、この抵抗値と充電状態に関して、Fig.2-5-3-2 に示す。



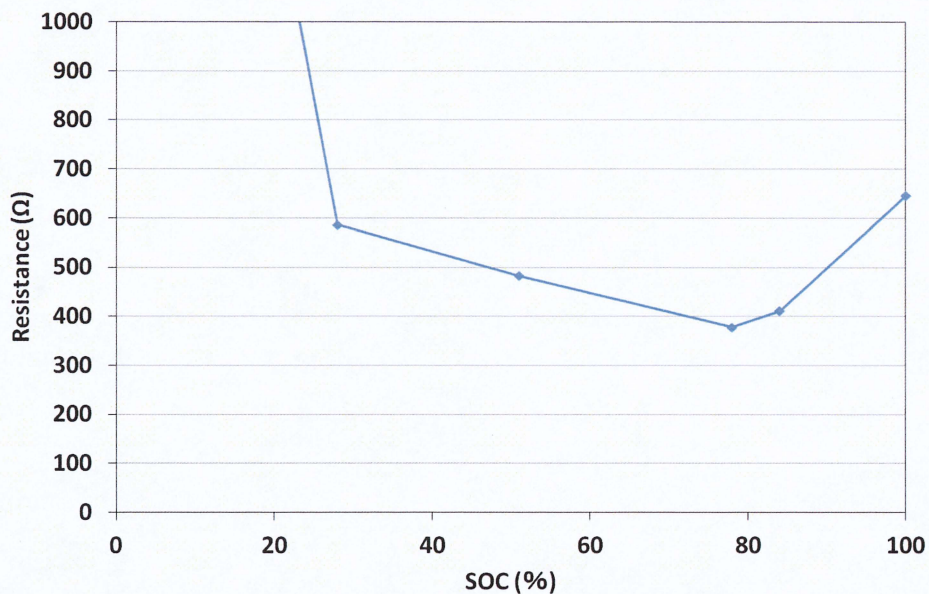


Fig.2-5-3-2 LiCoO<sub>2</sub> を用いたセルの抵抗値と充電状態の関係

Fig.2-5-3-2 から、LATP と LiFePO<sub>4</sub> の間の界面抵抗の周波数帯と異なるが、充電状態の変化につれて、抵抗値が増減するため、Li 量と界面抵抗値の関係と同様の変化が確認できる。そのため、Fig.2-5-3-3 に示す赤線部分の抵抗が LATP と LiCoO<sub>2</sub> の間の界面抵抗と考えられる。

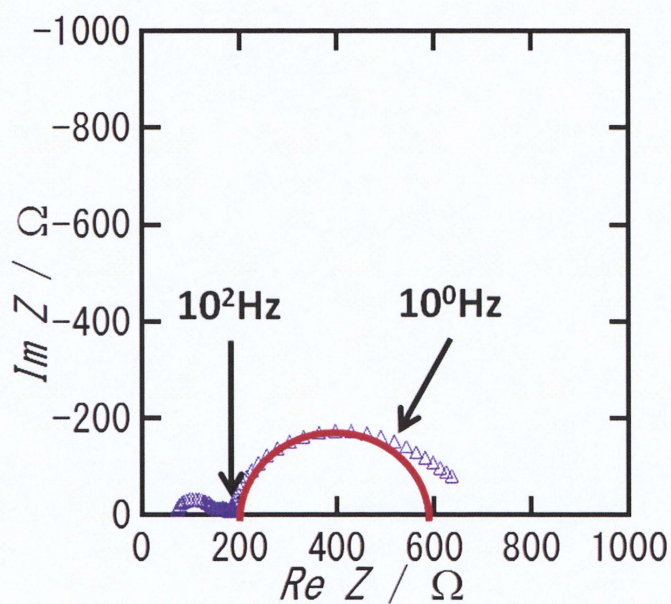


Fig.2-5-3-3 LiCoO<sub>2</sub> を用いた界面抵抗測定用セルの Cole-Cole Plot



ここで、これまでに得られた抵抗成分の周波数帯を Fig.2-5-3-4 に示す。

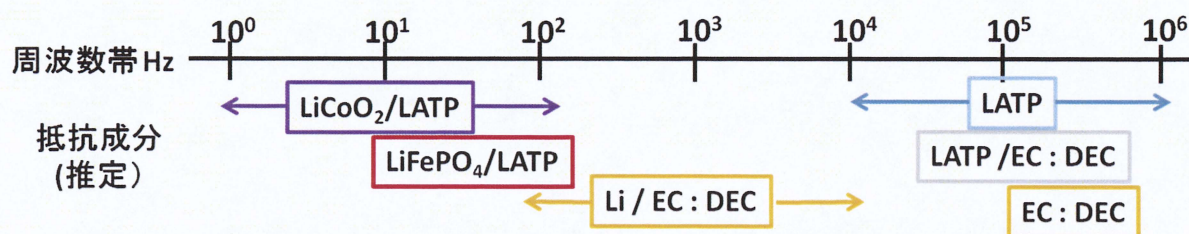


Fig.2-5-3-4 界面抵抗用測定セルの抵抗成分

## 2-6 LiCoO<sub>2</sub> スパッタリング電極の熱処理について

### 2-6-1 LiCoO<sub>2</sub> 電極の熱処理時間による界面抵抗の変化

ここで、LiCoO<sub>2</sub> の成膜後の熱処理時間に対して、LATP と LiCoO<sub>2</sub> の間の界面抵抗が変化するかを確認した。成膜条件は 2-3-2 と同条件で行い、熱処理温度を 500℃とし、熱処理時間を 30 分、1 時間、3 時間と変化させた。この時の結晶構造解析を Fig.2-6-1-1 に示す。

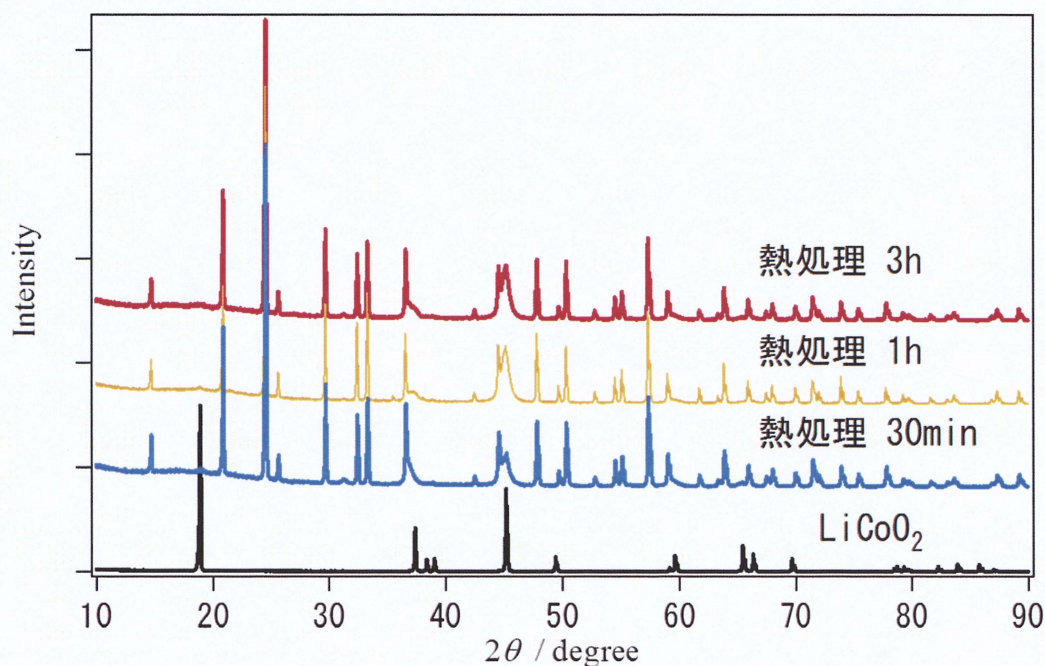


Fig.2-6-1-1 LATP 基板上の熱処理時間による LiCoO<sub>2</sub> スパッタ電極 X線スペクトル



Fig.2-6-1-1 の  $45^\circ$  付近に注目する。この  $45^\circ$  付近において熱処理時間が長くなるとピークの強度が強くなることがわかる。それに対して、他のピーク強度は変化しておらず、 $45^\circ$  付近のピークは  $\text{LiCoO}_2$  のピークと同一と考えられるため、このピークは  $\text{LiCoO}_2$  に起因すると考えられる。また、このピーク強度が強くなることは結晶性が向上したことが考えられる。

また、これらのサンプルを用い、2-4-1 と同様の界面抵抗測定用セルを作ること、LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の間の界面抵抗を確認した。その結果を Fig.2-6-1-2 に示す。

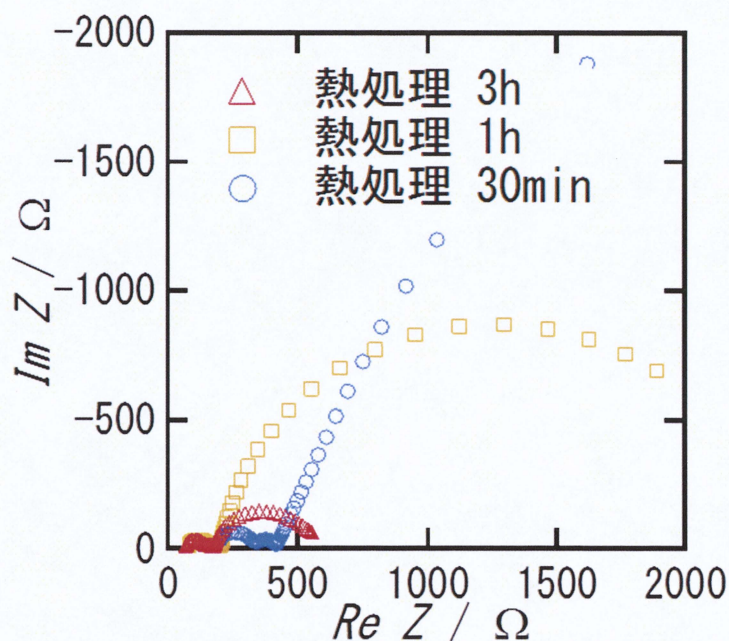


Fig.2-6-1-2 熱処理時間の違いによる界面抵抗測定用セルの Cole-Cole Plot

Fig.2-6-1-2 から熱処理時間により、界面抵抗値が大きく違う事がわかる。高周波側の抵抗値は LATP の電解質材料の合成による違いが見られたが、セルの作製による誤差範囲と考えられる。それに比べ、低周波側の抵抗は大きく抵抗値が変化している。この原因として、熱処理が30分では結晶性が不十分であり、充放電を行った後に抵抗を測定するため、Li の挿入脱離を行った後の測定となり、構造が壊れてしまったためと考えられる。そのため、充放電試験においては1サイクル目においては充放電ができたが、2サイクル目では同様な充放電カーブが得られなかった。また、熱処理 1 時間と 3 時間の違いにおいては Fig.2-6-1-1 からわかるように  $45^\circ$  付近のピークの強度は近い強度を示してい



る。そのため、結晶性は同様であると考えられるが、熱処理時間を長くすることで、基盤として使用している LATP との接触性が向上したために、LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の間の界面抵抗が小さくなったと考えられる。そのため、この材料同士の組み合わせにおいては熱処理時間 3 時間で行う事で、良好な界面が形成できると考えられる。

## 2-6-2 $\text{LiCoO}_2$ 電極の熱処理温度による界面抵抗の変化

2-2 及び 2-3 から  $\text{LiCoO}_2$  と LATP を組み合わせる場合、熱処理温度 300-600℃の範囲において充放電が可能と考えられた。そこで、この条件において、2-4-1 の界面抵抗測定セルを作製し、それぞれの抵抗を確認した。その結果を Fig.2-6-2-1 に示す。

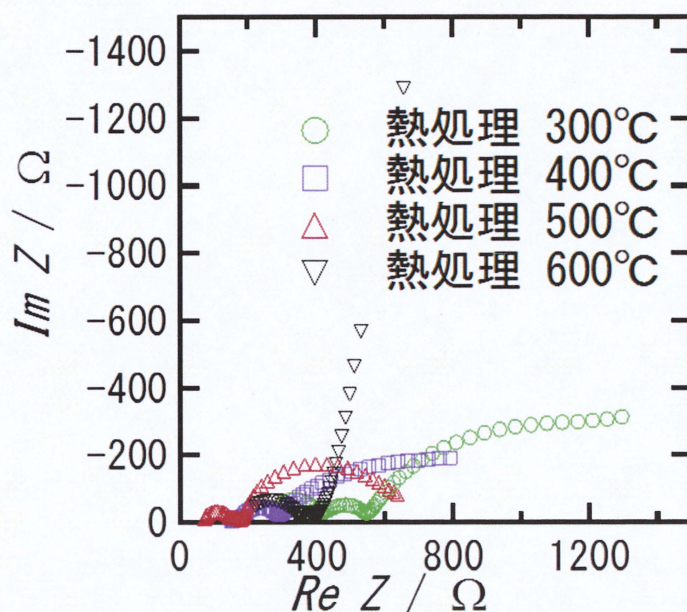


Fig.2-6-2-1 熱処理温度の違いによる界面抵抗測定用セルの Cole-Cole Plot

Fig.2-6-2-1 から熱処理温度 600℃では界面抵抗が大きな値を示していた。これは、2-4-2 の結果を考慮すると、先にも説明したように LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の間の界面に副生成物の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ができてしまったためと考えられる。そのため、LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の間の Li イオン輸送が阻害され、界面抵抗が大きくなってしまったと考えられる。また、熱処理温度 300-500℃における界面抵抗値は比較的に小さく、どれも近い値を示している。これらの界面抵抗値を Table 2 にまとめる。



熱処理温度	界面抵抗値
300℃	1040Ω
400℃	779Ω
500℃	461Ω
600℃	測定不可

Table 2 熱処理温度と界面抵抗値の関係

Table 2 をみると熱処理温度が上昇するごとに界面抵抗値が減少している事がわかる。これは熱処理による物質同士の接触性が向上しているために、界面抵抗値が減少したと考えられる。しかし、先にも説明したように熱処理温度 600℃で LATP と  $\text{LiCoO}_2$  が反応してしまい、接触面で副生成物が生成し、リチウムイオン移動を阻害する。そのため、これらの結果から、全固体電池の作製時にスパッタリング法を用いた方法は電極と電解質が反応しにくい組み合わせが重要であり、このスパッタリング法で堆積させた材料の熱処理温度による反応の制御が重要となる。

## 2-7 界面抵抗における活性化エネルギー

### 2-7-1 LATP と $\text{LiFePO}_4$ の界面抵抗における活性化エネルギーの検討

LATP と  $\text{LiFePO}_4$  の界面抵抗を評価するためには、スパッタリング法を用いた場合スパッタしたターゲットの接触面積はナノレベルでわずかに誤差が出ると考えられるため、物質固有の値である活性化エネルギーにより評価を行った。活性化エネルギーを求めるために、交流インピーダンス法による抵抗値を求め、その温度依存性を確認した。測定温度範囲は 10-30℃で行い、測定点として 3.5V 付近の充電途中と 3.7V 付近の充電後の点において測定した。その結果をアレニウスプロットとして Fig.2-7-1-1 に示す。



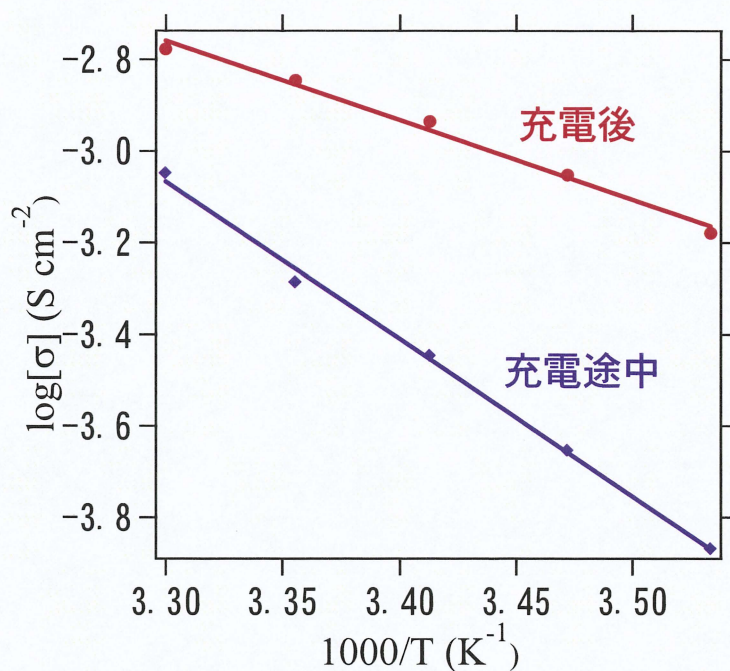


Fig.2-7-1-1 LiFePO<sub>4</sub> の充電状態の違いによるアレニウスプロット

Fig.2-7-1-1 から、充電後、充電途中において傾きが大きく違う事がわかる。このアレニウスプロットの傾きから界面抵抗の活性化エネルギーを求めた。充電途中、つまり 3.5 付近での界面抵抗の活性化エネルギーは約 50kJ/mol であるのに対して、充電後、つまり 3.7 付近では活性化エネルギーは約 30kJ/mol であった。

この活性化エネルギーは物質間での Li イオン輸送時の必要エネルギーを表している。このことから、LATP と LiFePO<sub>4</sub> の界面状態は変わらないと考えられたが、この結果からは界面状態が変化していると考えられる。そこで、LiFePO<sub>4</sub> に着目した。LiFePO<sub>4</sub> は充放電中の電極状態は二相混合状態の LiFePO<sub>4</sub> と FePO<sub>4</sub> が混在した状態という報告がある。<sup>[10]</sup>そのため、充放電途中の 3.5V 付近においては界面付近に二相混合状態ができている状態と、充電後の FePO<sub>4</sub> が界面にできている状態が考えられる。そのため、このように界面抵抗の活性化エネルギーが変化したのではないかと考えられる。



### 2-7-2 LATP と $\text{LiCoO}_2$ の界面抵抗における活性化エネルギーの検討

LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の界面抵抗はスパッタリング法で堆積させた電極の熱処理を  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  のものについて活性化エネルギーを求めた。熱処理  $600^\circ\text{C}$  の試料については界面抵抗ができなかったため、求めることはできなかった。

LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の界面抵抗は放電後で測定を行うと界面抵抗が確認することができなかった。そのため、測定時に界面抵抗値が小さかった充電途中の  $3.95\text{V}$  付近においてそれぞれの界面抵抗から、Fig.2-7-2-1 に示すアレニウスプロットを求めた。

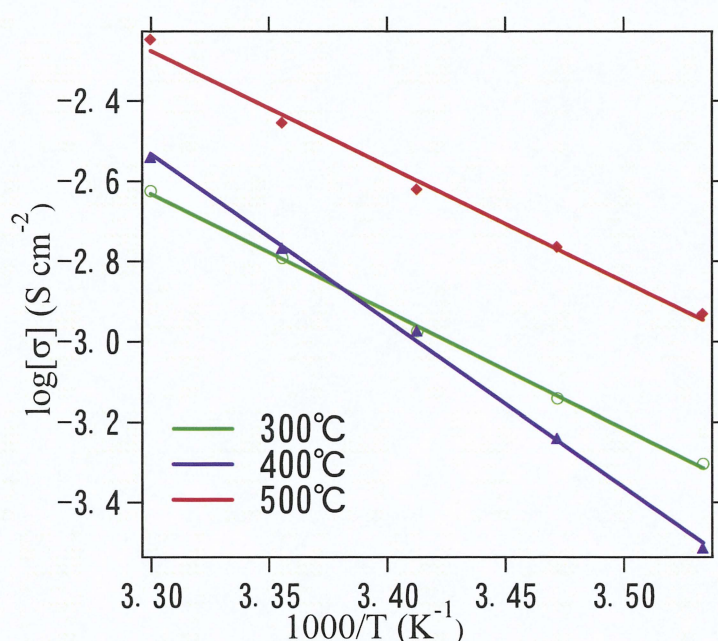


Fig.2-7-2-1  $\text{LiCoO}_2$  の熱処理温度の違いによるアレニウスプロット

Fig.2-7-2-1 から、熱処理温度  $300^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$  においては約  $50\text{kJ/mol}$  であったが、熱処理温度  $400^\circ\text{C}$  においては約  $70\text{kJ/mol}$  であった。このことから、熱処理温度  $400^\circ\text{C}$  において界面での  $\text{Li}$  イオン移動は高いエネルギーが必要であることが考えられる。これは熱処理により、別の反応物ができてしまったために、界面抵抗の活性化エネルギーが大きくなったと考えられるが、熱処理温度  $500^\circ\text{C}$  になると、 $50\text{kJ/mol}$  と小さなエネルギーである。そのため、これはスパッタリング後の  $\text{LiCoO}_2$  が非晶質状態であり、熱処理により低温層と高温層の結晶構造をとることが原因であり、構造が熱処理  $400^\circ\text{C}$  によって混在した状態となり、活性

化エネルギーが高い値になったと考えられる。

以上の結果から、界面抵抗値は電極と電解質の接触性が大きく起因し、活性化エネルギーによる影響は小さなものと考えられる。



## 2-8 新規セルによる LATP と $\text{LiCoO}_2$ の界面抵抗測定の検討

ここまでの結果より、本実験での LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の界面抵抗における活性化エネルギーは熱処理温度  $50\text{kJ/mol}$  以上の数値であった。しかし、他の報告<sup>[11]</sup>では薄膜電極と固体電解質の界面抵抗において活性化エネルギーが  $30\text{kJ/mol}$  という値が報告されている。そのため、本実験と比較すると、固体電解質と電極との間の Li イオンが移動するのに必要なエネルギーは大きな値であることがわかる。そこで、本実験の測定セルの問題点を考慮した。

本実験で用いた界面抵抗測定用セルには Li メタルとの接触において緩衝層に液体電解質を用いている。そのため、固体電解質に対し、毛細管現象が起こることが考えられた。そこで、この固体電解質に対する液体の透過性を考慮した新規セルを作製し、固体電解質と電極の界面抵抗を測定しようと考えた。

これまでの先行研究<sup>[12]</sup>において、緩衝層の高分子固体電解質を用い、固体電解質と電極との界面抵抗を調査した報告がある。しかし、この高分子固体電解質と Li メタルとの界面抵抗が本実験の目的である界面抵抗と同一の周波数帯に確認されているため、二つの抵抗成分を含んだ抵抗の活性化エネルギーを求めることになる。そのため、別の緩衝層を用いる必要がある。

そこで、他の緩衝層について検討を行ったが、液体電解質を用いた時に、Li メタルとの界面抵抗が高い周波数帯に測定されている事がわかり、それ以外の固体の緩衝層の検討は困難であった。

### 2-8-1 複数の緩衝層を用いた界面抵抗測定の検討

固体電解質と Li メタルとの接触に液体電解質を用いることで問題となるのが毛細管現象である。この現象を抑えるために、透過性のない固体電解質を用いることを検討した。その固体電解質として、NASICON 型ガラスセラミックス； $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ （以下 LTAPS と呼称する）を用いた。また、この LTAPS と本実験の目的である固体電解質 LATP の接触を行うために、固体高分子電解質にポリエチレンオキサイド（以下 PEO と呼称する）を用い、これらを緩衝層として LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の界面抵抗を調査した。今回、液体電解質に用いた PC は EC:DEC よりも粘度が高いため、液透過性ないセルが作製できると考えたため用いている。電極の  $\text{LiCoO}_2$  のスパッタリング条件は Ar 雰囲気、スパッタ圧力を  $2.0\text{Pa}$ 、出力を  $50\text{W}$ 、スパッタ時間を 1 時間で行い、熱処理温度は  $400^\circ\text{C}$  で 3 時間行った。このセル構成を Fig.2-8-1-1 に示す。

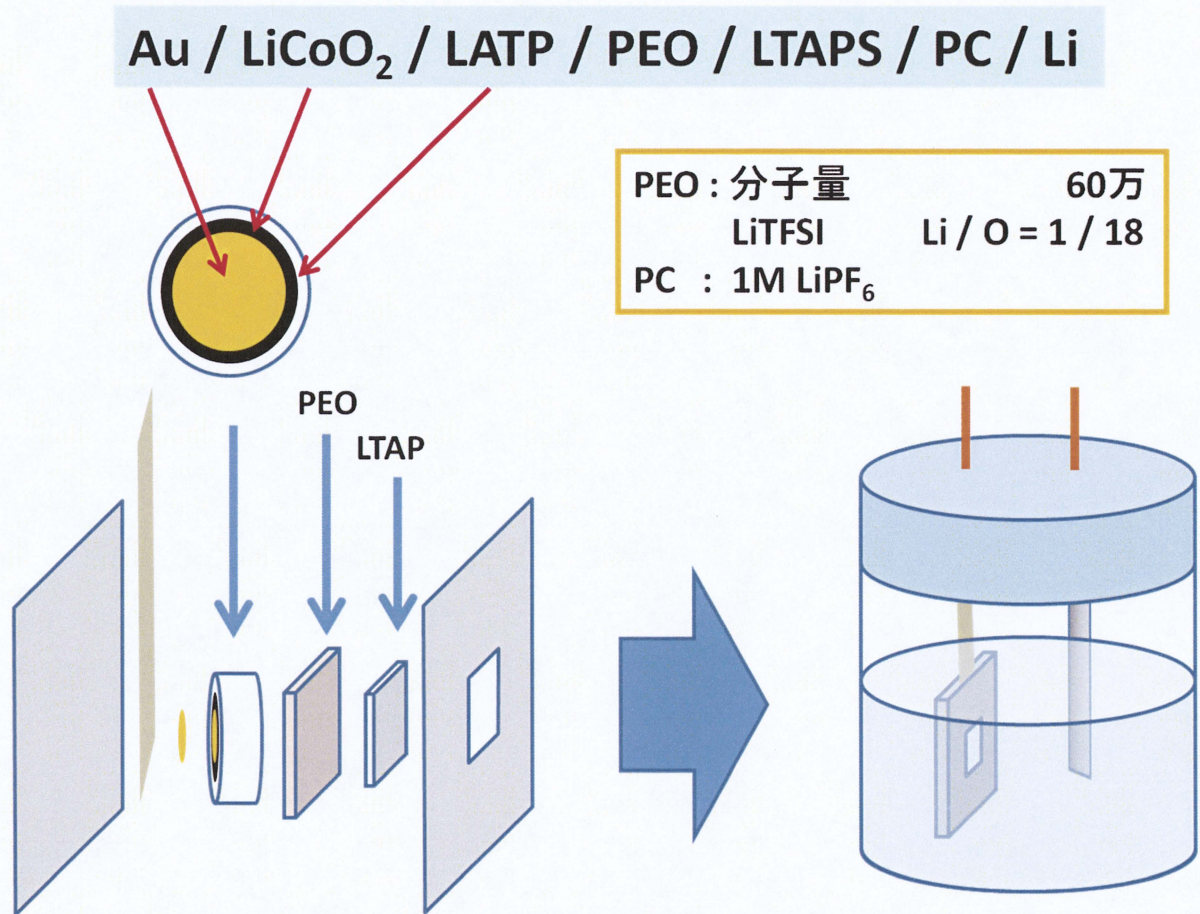


Fig.2-8-1-1 液透過性のない界面抵抗測定用セル

## 2-8-2 新規セルの充放電試験

この実験で用いた LiCoO<sub>2</sub> のスパッタリング条件は同様の条件で行い、熱処理温度を 400℃ のものを用いて充放電試験を行った。充放電条件は 1μA の定電流を用い行った。その結果を Fig.2-8-2-1 に示す。



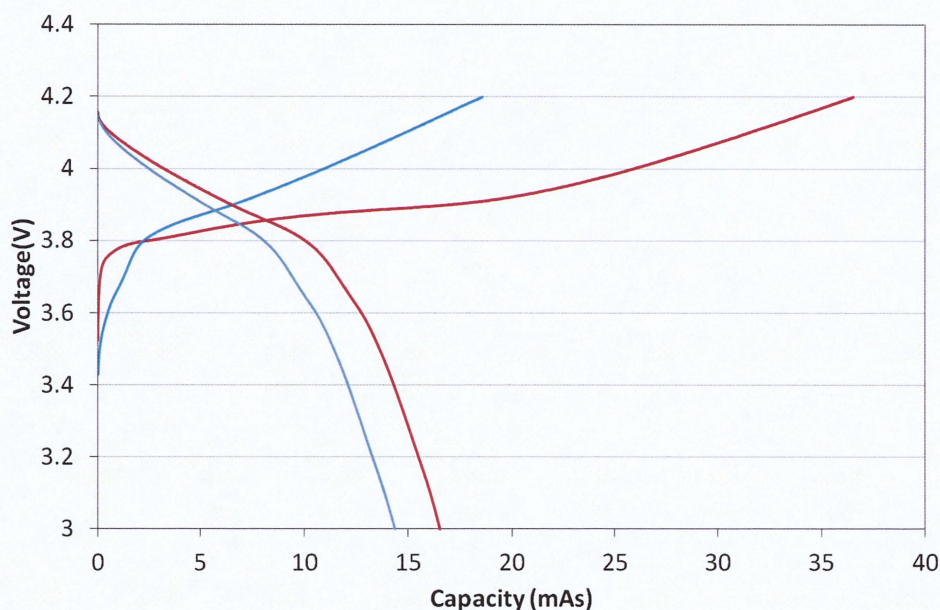


Fig.2-8-2-1 液透過性のない新規セルにおける熱処理温度 400℃の充放電試験

Fig.2-8-2-1 から充放電ができている事が確認できる。そのため、このセルで界面抵抗を測定できると考えた。

### 2-8-3 新規セルの抵抗成分確認

新規セル内部には様々な抵抗成分が存在する。そこで、これらの抵抗成分の特定を行った。考えられる抵抗成分として電解質の LATP、PC、PEO、LATP/PEO の界面抵抗、LTAPS/PEO の界面抵抗、LTAPS/PC の界面抵抗、Li/PC の界面抵抗、 $\text{LiCoO}_2$ /LATP の界面抵抗が考えられる。そこで、これらの抵抗成分について測定温度 60℃ の状況で確認した。

LATP、PC、PEO、LTAPS の電解質抵抗の周波数帯は  $10^4$ - $10^6$ Hz で確認できる。そのため、残りの界面抵抗成分について調査した。

本実験で作製した電解質 LATP と PEO の界面抵抗を測定するために、PEO/LATP/PEO で構成したセルで抵抗成分の確認を行った。その結果を Cole-Cole Plot で Fig.2-8-3-1 に示す。



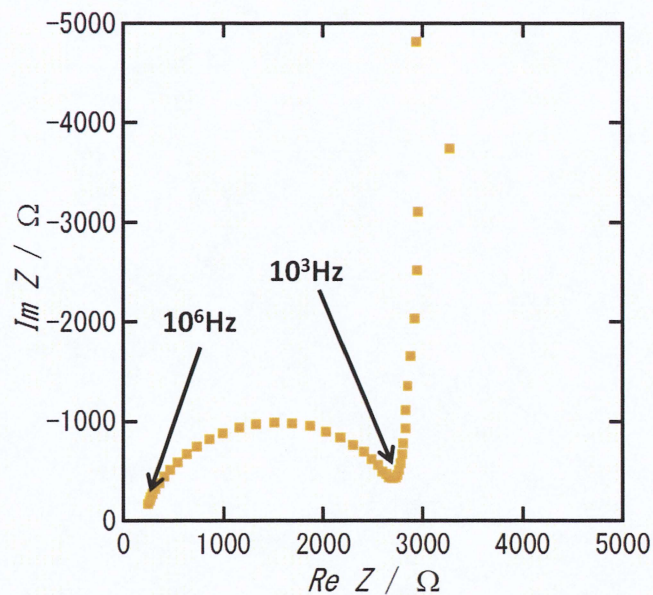


Fig.2-8-3-1 PEO/LATP/PEO のセルにおける Cole-Cole Plot

これまでの報告において、LATP、PEO の抵抗成分は  $10^4$ - $10^6$ Hz で確認することができる。そこで、Fig.2-8-3-1 から、このセルにおいて考えられる抵抗は LATP と PEO の界面抵抗のため、この抵抗成分は  $10^3$ - $10^6$ Hz に存在すると考えられる。

次に、LTAPS/ PEO の界面抵抗を調査するために、PEO/LTAPS/PEO で構成したセルで抵抗成分の確認を行った。その結果を Cole-Cole Plot で Fig.2-8-3-2 に示す。



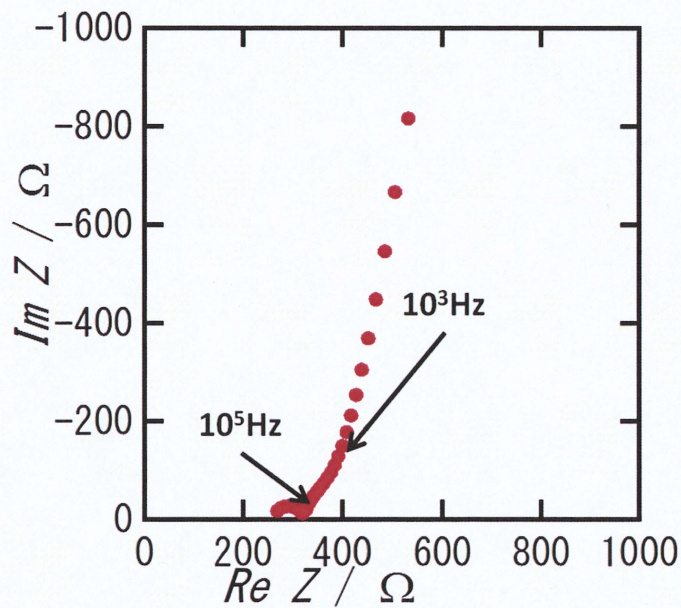


Fig.2-8-3-2 PEO/LTAPS/PEO のセルにおける Cole-Cole Plot

Fig.2-8-3-2 から、半円が  $10^5\text{Hz}$  以上で確認でき、LTAPS と PEO の抵抗成分はこの部分に含まれると考えられる。そのため、この結果から、LTAPS/ PEO の界面抵抗は  $10^3\text{-}10^5\text{Hz}$  で観測できると考えられる。

LTAPS/PC の界面抵抗を測定するために、Au/LTAPS/PC/Au のセルを作製することで、抵抗成分の確認を行った。その結果を Cole-Cole Plot で Fig.2-8-3-3 に示す。

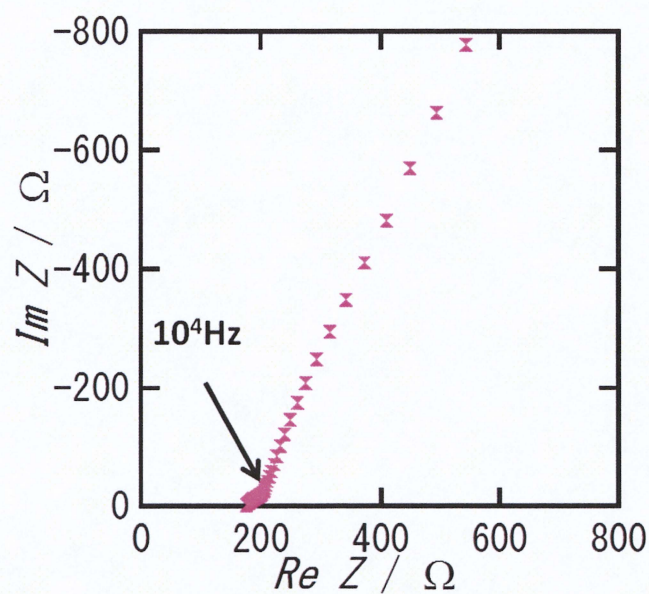


Fig.2-8-3-3 Au/LTAPS/PC/Au のセルにおける Cole-Cole Plot

Fig.2-8-3-3 から、 $10^4\text{Hz}$  以上において小さな抵抗があることが確認できる。そのため、この抵抗において LTAPS と PC の電解質抵抗及び、LTAPS/PC の界面抵抗が含まれていると考えられる。

Li/ PC の界面抵抗を測定するために、Li/PC/Li でセルを作製し、抵抗の確認を行った。その結果を Cole-Cole Plot で Fig.2-8-3-4 に示す。



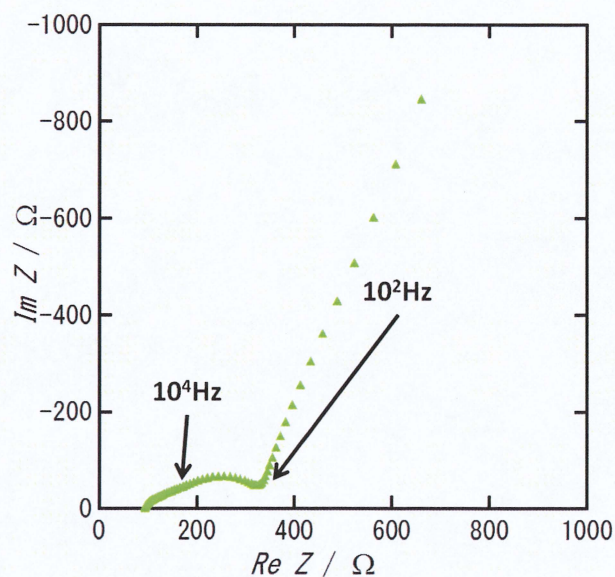


Fig.2-8-3-4 Li/PC/Li のセルにおける Cole-Cole Plot

このセル内で考えられる抵抗成分は PC の電解質抵抗及び、Li/ PC の界面抵抗である。PC の抵抗はこれまでの結果で、 $10^4\text{Hz}$  以上の周波数帯で確認できているため、Fig.2-8-3-4 の  $10^2\text{-}10^4\text{Hz}$  の間で確認できる抵抗成分が Li/ PC の界面抵抗と考えられる。

これまでの結果を次の Fig.2-8-3-5 にまとめる。

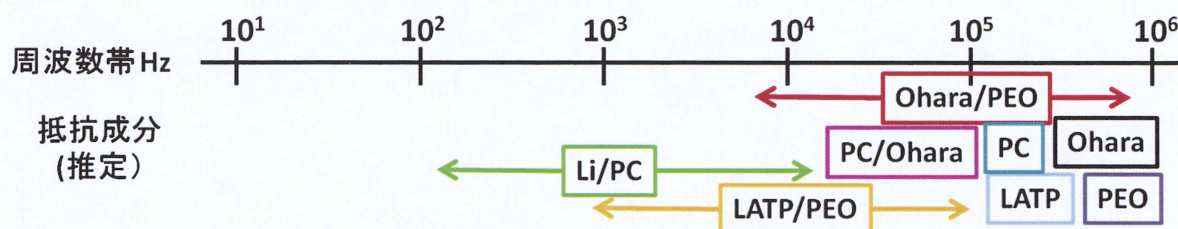


Fig2-8-3-5 新規セルの電極と電解質の界面抵抗以外の抵抗成分



## 2-8-4 新規セルの界面抵抗調査

電圧に対する抵抗値の変化を確認した。その結果を Fig.2-8-4-1 に示す。

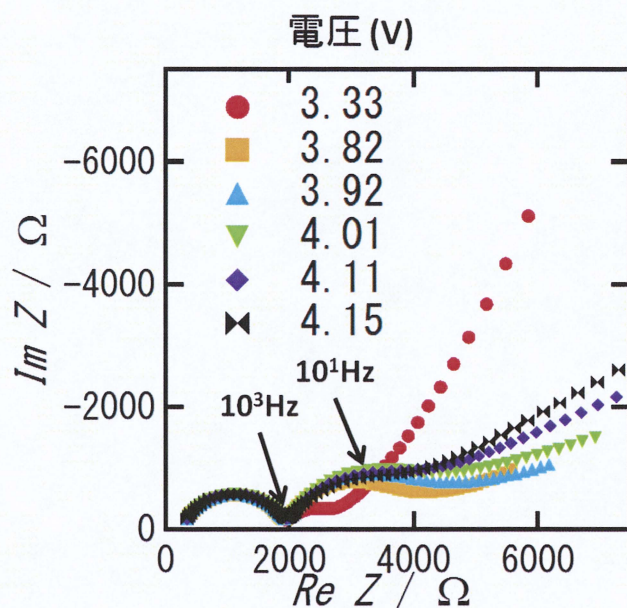


Fig.2-8-4-1 新規セルの電圧変化時の Cole-Cole Plot

Fig.2-8-4-1 から、電圧を変化させることで抵抗値が変化しているのは周波数帯で  $10^1$ - $10^3$  Hz である。そのため、この抵抗値において  $LiCoO_2/LATP$  の界面抵抗が含まれると考えられる。しかし、Fig.2-8-3-5 と総合して考えるとこの新規セルにおいて Fig.2-8-4-2 のような抵抗成分分離となる。

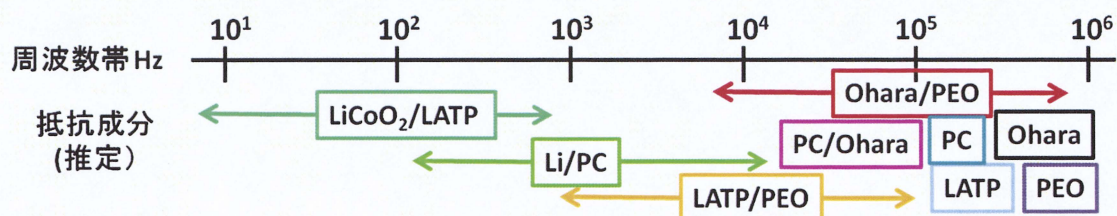


Fig.2-8-4-2 新規セルの抵抗成分



Fig.2-8-4-2 からわかるように、目的の  $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$  の界面抵抗と  $\text{Li}/\text{PC}$  の界面抵抗が同じ周波数帯で確認できる。そのため、この新規セルでの測定方法は適切でないと思われたが、Fig.2-8-3-4 から  $\text{Li}/\text{PC}$  の界面抵抗値は Fig.2-8-4-1 で確認できた  $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$  の界面抵抗を含む抵抗に比べ、極めて小さな値であることがわかる。そのため、以後  $10^1\text{-}10^3\text{Hz}$  の抵抗においてこの  $\text{Li}/\text{PC}$  の界面抵抗値を考慮せず、 $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$  の界面抵抗として考えた。

次に、この抵抗値と充電状態の関係を Fig.2-8-4-3 に示す。

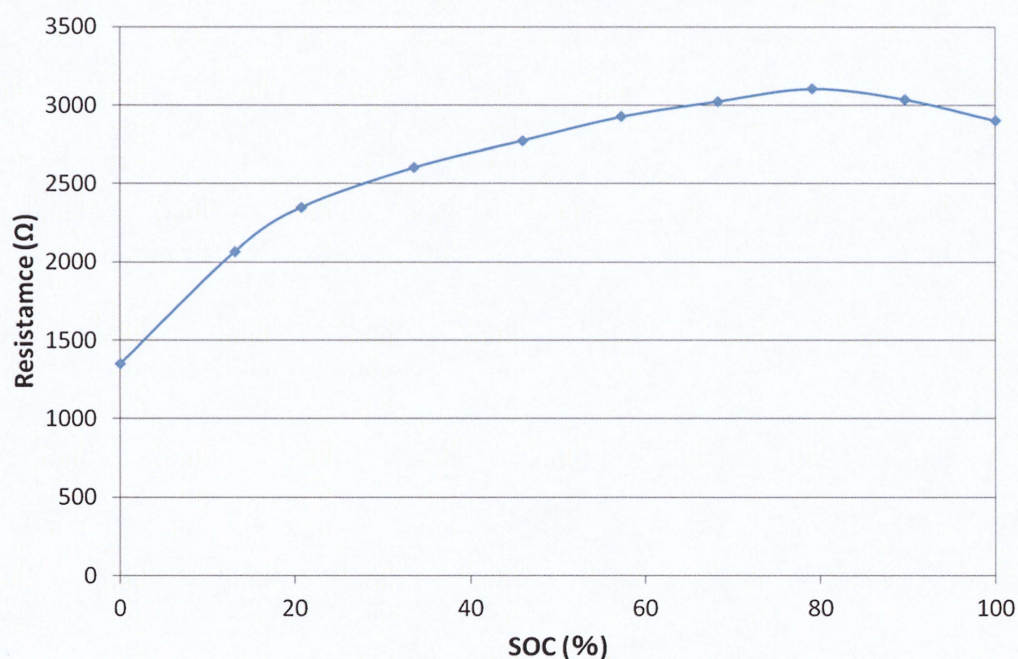


Fig.2-8-4-3 新規セルの界面抵抗値と充電状態の関係

Fig.2-8-4-3 を見ると充電を行う事で、抵抗値が大きくなっている事がわかる。これまでの報告では充電状態に対して抵抗値が小さくなっていく傾向が見られた。しかし、この結果からは反対の結果が得られた事がわかる。そこで、この抵抗の活性化エネルギーを求めた。



### 2-8-5 界面抵抗の活性化エネルギー

先の抵抗の活性化エネルギーを求めるために、抵抗の温度依存性を調査し、また、電圧の違いによる影響を調べた。その結果を Fig.2-8-5-1 に示す。

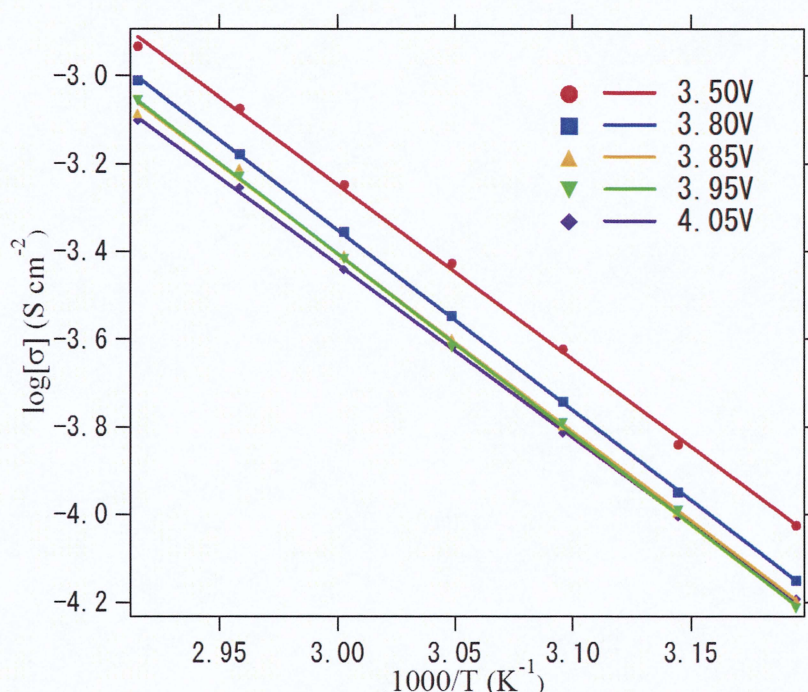


Fig.2-8-5-1 熱処理 400℃の新規セルにおける界面抵抗値のアレニウスプロット

Fig.2-8-5-1 からそれぞれの電圧、つまり電極中の Li 量に対して活性化エネルギーはどの Li 量でも約 70kJ/mol であった。この値は別の試験セルを用いた時と同じ値であった。この新規セルは液体電解質の影響を受けていないものと考えられる。しかし、Li/ PC の界面抵抗も含まれているため、この抵抗が関与しているかを調査するために、Li/ PC の界面抵抗の温度依存性を調べた。その結果を Fig.2-8-5-2 に示す。



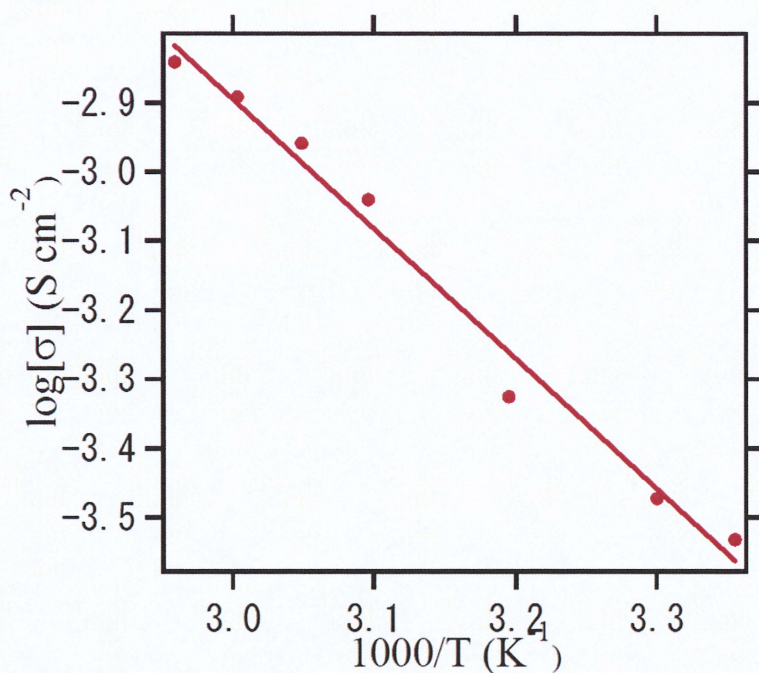


Fig.2-8-5-2 Li/ PC の界面抵抗のアレニウスプロット

Fig.2-8-5-2 から、Li/ PC の界面抵抗の活性化エネルギーを求めたところ、36.0kJ/mol であった。これに対して先の抵抗の活性化エネルギーと比べると低い値である。そのため、Fig.2-8-4-1 で確認された抵抗成分に LiCoO<sub>2</sub>/LATP の界面抵抗が大きく起因していると考えられる。

しかし、LiCoO<sub>2</sub>/LATP の界面抵抗に関係する抵抗であるが、先にも説明したように、これまでの電極中の Li 量と抵抗値の関係と異なる挙動を示している。そこで、LiCoO<sub>2</sub> スパッタリング電極の熱処理温度 300℃及び、500℃においても同条件で調査した。



### 2-8-6 熱処理温度の違いによる新規セルの充放電

LiCoO<sub>2</sub> スパッタリング電極の熱処理温度 300℃及び、500℃の充放電試験を2-8-2と同条件で行い、その結果を Fig.2-8-6-1 及び、Fig.2-8-6-2 にそれぞれ示す。

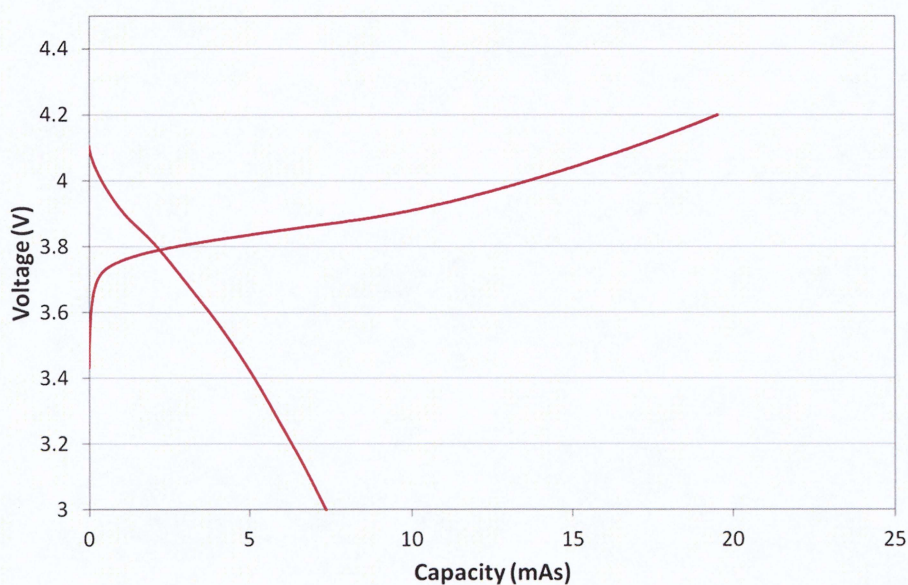


Fig.2-8-6-1 LiCoO<sub>2</sub> スパッタリング電極熱処理 300℃の新規セル充放電試験結果

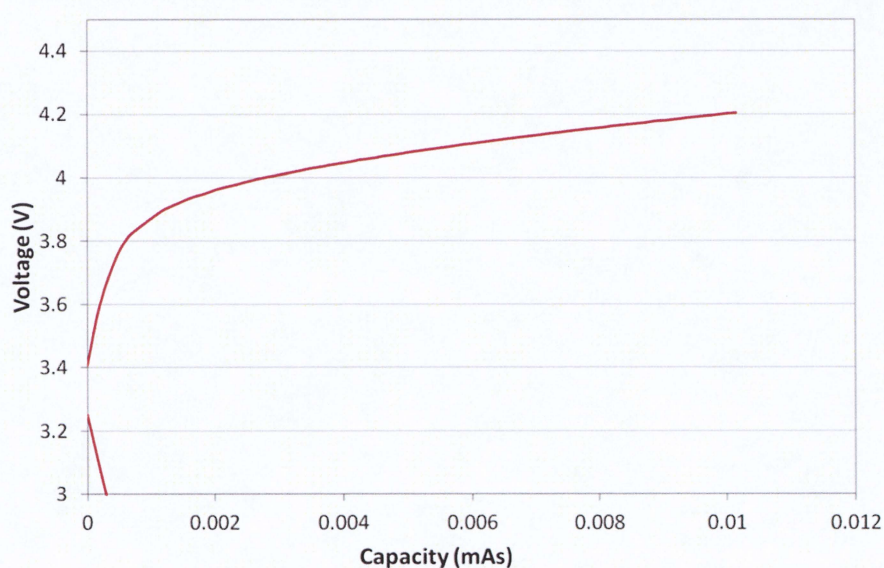


Fig.2-8-6-2 LiCoO<sub>2</sub> スパッタリング電極熱処理 500℃の新規セル充放電試験結果



Fig.2-8-6-1 から熱処理温度 300℃では  $\text{LiCoO}_2$  スパッタリング電極のみの評価を行った充放電試験結果と同様の充放電カーブが得られている。しかし、Fig.2-8-2-1 で確認された熱処理温度 400℃よりも充電容量が少ないことが分かる。また、Fig.2-8-6-2 の熱処理温度 500℃に関しては充放電ができておらず、電池として機能していない結果であった。この原因は電極と電解質の間の接触面において、副生成物が  $\text{Li}$  イオン移動を阻害し、セル内部に大きな抵抗ができたためと考えられる。

#### 2-8-7 熱処理温度の違いによる新規セルの活性化エネルギーの検討

熱処理温度 300℃及び500℃の界面抵抗を調査したところ 300℃においては抵抗が求められたが 500℃は抵抗が大きく測定することができなかった。

そこで、熱処理温度 300℃の試料において測定温度 60℃の界面抵抗値を Fig.2-8-7-1 に示す。

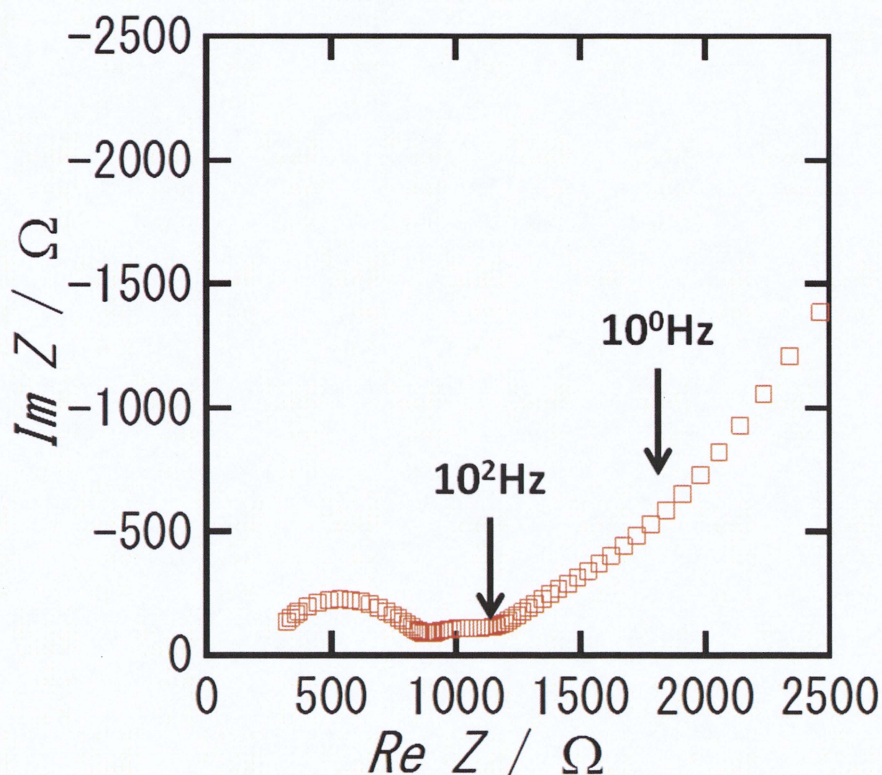


Fig.2-8-7-1 30℃における  $\text{LiCoO}_2$  スパッタリング電極熱処理 300℃の Cole-Cole Plot



Fig.2-8-7-1 から、界面抵抗を確認したところ、 $10^0$ - $10^2$ Hz で抵抗値が変化するため、この周波数帯が界面抵抗と考えられる。また、電極中の Li 量に対する界面抵抗の変化を Fig.2-8-7-2 に示す。

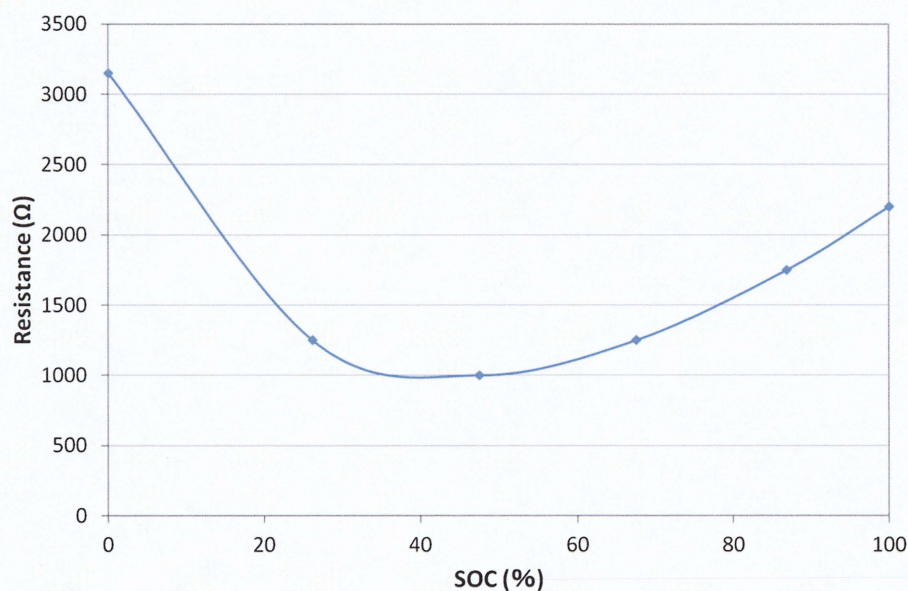


Fig.2-8-7-2 30℃における熱処理 300℃の界面抵抗値と充電状態の関係

Fig.2-8-7-2 では充電状態に対して界面抵抗値が減少し、途中から増大する結果であった。これは Fig.2-8-4-3 の熱処理 400℃の結果と異なる挙動を示している。これらの結果から、熱処理 400℃付近から X 線回折測定で確認できないわずかな副生成物が接触面に生成していると考えられ、熱処理 500℃になると、副生成物の生成量が増えるため、電解質と電極の間にリチウムイオン移動が大きく阻害される。また、熱処理 400℃では界面抵抗が周波数帯で  $10^1$ - $10^3$ Hz に確認されたが、副生成物も含まれた界面抵抗であったために、Fig.2-8-4-1 のような抵抗となったと考えられる。さらに、界面抵抗値と充電状態の関係においてもこの副生成物が原因と考えられる。しかし、熱処理温度 300℃では LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の間の界面抵抗が測定できているため、この界面抵抗値の温度依存性を Fig.2-8-7-3 に示す。



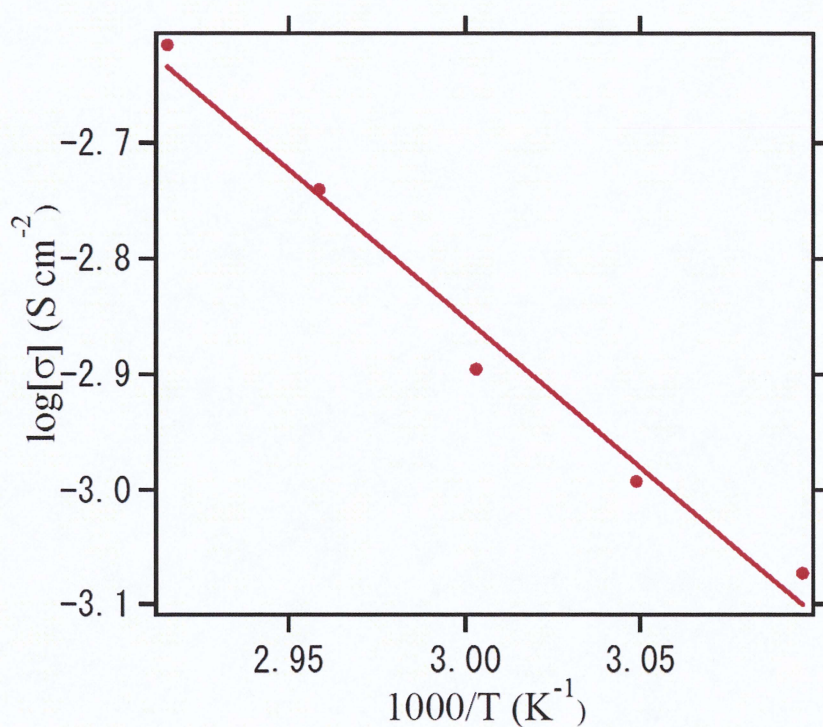


Fig.2-8-7-3 熱処理 300℃の新規セルにおける界面抵抗値のアレニウスプロット

Fig.2-8-7-3 から界面抵抗の活性化エネルギーを求めたところ、49.3kJ/mol と熱処理 400℃で確認された値より小さな値であった。この結果から、LATP と LiCoO<sub>2</sub> の間の界面抵抗は約 50kJ/mol であり、熱処理が 400℃を越えると、副生成物の影響が大きくなると考えられる。

# 総括



本研究では、スパッタリング電極/無機固体電解質の間に生じる界面抵抗を調査するために、リチウムイオン移動の良好な界面を形成することを検討した。界面形成のために、材料、熱処理の影響を調査した。

#### 無機固体電解質の作製

- ・本研究で必要となる電解質基板に LATP を用いた。その合成において、文献値のリチウムイオン伝導率よりも優れた伝導率を示す材料の作製ができた。

#### スパッタリング法による薄膜電極の検討

- ・本研究ではスパッタリング電極を用いるため、電極の結晶性の向上が必要となる。また、基板材料との反応を考慮するため、極めて熱処理温度が重要となる。LiCoO<sub>2</sub> のスパッタリング電極は熱処理温度 400℃ 付近から良好な充放電を示す。

#### 固体電解質と電極の反応

- ・物質同士の反応の点から、スパッタリング電極を用い、固体電解質 LATP を基板に用いる場合、電極に LiFePO<sub>4</sub> を使用するには熱処理温度 600℃ まで可能と考えられる。それに対して、電極に LiCoO<sub>2</sub> を用いた場合は熱処理温度 400℃ 付近において反応性の少ない良好な界面を形成できると考えられる。

#### 界面抵抗測定用試験セル

- ・固体電解質に LATP を用いた場合、Li との直接接触は不可能であるため、この時に必要となる緩衝層が特に重要である。そこで、本研究では緩衝層に液体の電解質を用いることで、界面抵抗の測定に適したセルを作製できた。LiFePO<sub>4</sub> を用いた場合、熱処理温度 600℃ 付近において可能であり、この温度より 100℃ 高くなると材料同士の反応、100℃ 低いと電極の結晶性が足りず、充放電が不可能であった。また、電極に LiCoO<sub>2</sub> を用いた場合、熱処理温度 300-600℃ の範囲において、熱処理温度が低いほど容量が高くなる傾向が見られ、電極と電解質が反応してしまい、容量が低下していくと考えられる。また、1cycle 目と 2cycle 目の放電容量維持率に関しては熱処理温度が高くなるほど、高い値を示していた。これは、電極の結晶状態が向上し、構造が強固になったためだと考えられる。

### 抵抗成分調査及び、界面抵抗特定

- ・本研究で用いたセルにおいて、電解質の LATP、EC:DEC、LATP/ EC:DEC の界面抵抗、Li/ EC:DEC の界面抵抗、電極(LiFePO<sub>4</sub> or LiCoO<sub>2</sub>)/LATP の界面抵抗が考えられた。

これらの抵抗成分を調査した結果、測定温度 30℃において電解質の LATP、EC:DEC、LATP/ EC:DEC の界面抵抗、Li/ EC:DEC の界面抵抗の成分は 10<sup>2</sup>-10<sup>6</sup>Hz の間で確認できた。また、LATP と LiFePO<sub>4</sub> の界面抵抗は周波数帯で 10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup>Hz において確認でき、LATP と LiCoO<sub>2</sub> の界面抵抗は 10<sup>0</sup>-10<sup>2</sup>Hz で確認でき、以上のことから界面抵抗の調査を可能とした。

### LiCoO<sub>2</sub> スパッタリング電極の熱処理温度

- ・LiCoO<sub>2</sub> のスパッタリング電極において熱処理温度時間が長くなるほど、界面抵抗値が低下し、これは電解質と電極が熱処理を行う事で接触性が向上したためと考えられる。また、熱処理温度の違いにおいても、温度が高いほど、接触性が向上したために、界面抵抗が低下したと考えられる。しかし、熱処理温度 600℃においては接触面に多くの副生成物 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及び Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> が生成したために、リチウムイオン移動を妨げたために、界面抵抗が測定できなかったと考えられる。界面抵抗は電極と電解質の接触性が向上すると低減している事が確認できた。

### 界面抵抗における活性化エネルギー

- ・LATP と LiFePO<sub>4</sub> の界面抵抗及び、LATP と LiCoO<sub>2</sub> の界面抵抗の活性化エネルギーを求めた。LiFePO<sub>4</sub> に関して、充電途中は 50kJ/mol、充電後に関しては 30kJ/mol の値であった。これは LiFePO<sub>4</sub> が二相混合状態で充放電をし、充電途中では LiFePO<sub>4</sub> と FePO<sub>4</sub> が混在であり、充電後では FePO<sub>4</sub> だけの状態であったため、活性化エネルギーに違いが出たと考えられる。

また、LiCoO<sub>2</sub> に関してはスパッタリング電極の熱処理温度の違いによって活性化エネルギーが変化していた。これは熱処理 400℃付近において界面部分に副生成物が生成し、その副生成物を含む界面抵抗となったためと考えられる。しかし、熱処理が 500℃と 400℃に比べ、活性化エネルギーが下がる結果であった。

### 新規セルによる LATP と LiCoO<sub>2</sub> の界面抵抗測定

- ・LATP と LiCoO<sub>2</sub> を用いた新規セルを作製し、充放電試験を行った結果、熱処理温度が 400℃を越えると、充放電ができなかった。さらに、界面抵抗について調査したところ、熱処理温度の違いにより、界面抵抗の周波数帯が異なる



位置に確認された。また、熱処理温度 300℃ 比べ、400℃ は界面抵抗値が大きく、500℃ となると確認することができなかった。このことから熱処理 400℃ 付近において LATP と  $\text{LiCoO}_2$  が反応し、界面に副生成物ができたと考えられる。そのため、熱処理 500℃ では充放電及び、界面抵抗が測定できなかったと考えられる。

- 新規セルにおいて活性化エネルギーを求めたところ、熱処理 300℃、400℃ の試料に関して、界面抵抗測定用試験セルで得られた結果と同様の結果であった。このことから、熱処理 400℃ 付近からしかし、熱処理 500℃ では求められなかった。

以上の結果から、スパッタリング電極/無機固体電解質の間の界面抵抗は電極の熱処理が大きく起因すると考えられる。また、LATP と  $\text{LiCoO}_2$  の界面抵抗に関して、熱処理 400℃ 付近で反応が開始し、副生成物が接触面に生成する。そのため、接触性の向上を図る熱処理温度を高くし、この副反応を抑えることが界面抵抗の低減に繋がる。

# 装置及び試薬について



### 3-1 X線回折法

X線回折法は、物質を構成している原子の種類とその配列の状態を解明する手段である。

X線回折装置の構成は大きく分類して次のような4つの部分からなる。

1. X線発生装置 (X-ray generator) :

X線管球、高圧電源および制御回路からなる。

2. ゴニオメーター (測定器、goniometer) :

回折角  $2\theta$  を測定する装置で、歯車系および駆動部分からなる。

3. 計数記録回路 (electronic circuit panel) :

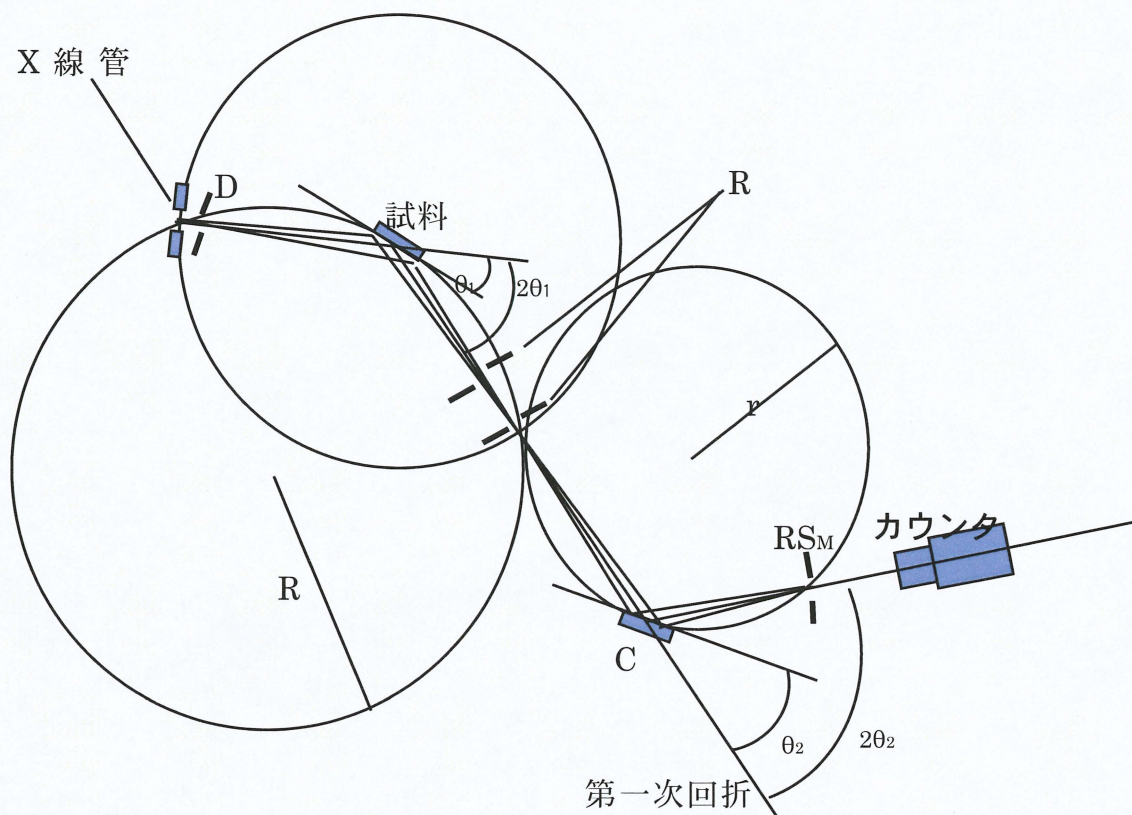
計数管、計数回路、記録計などからなる。

4. 制御・演算回路 (control / data processing unit) :

測定装置の制御と、測定データの演算を行うコンピューターからなる。

基本構造の図を **Fig. 3-1** に示す。X線源から放出されたX線は、平行スリットと散乱スリットを通して、垂直散乱と平行散乱を制御されて試料にあたる。そして、試料からの回折X線は受光側スリットである受光スリットRS、平行スリット、散乱スリットを通り計数管に到達する。

本研究での試料の同定は、理学電気株式会社製の「ロータレックス RU-200B」回転対陰極形強力X線装置（最大出力 12kW、60kV-200mA）を使用して行った。X線源には、湾曲結晶（グラファイト(0002)224R）モノクロメーターにより単色化した CuK $\alpha$  線を使用した。管電圧 40kV、管電流 150mA で作動させ、 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ の範囲にてスキャンスピード  $2^\circ/\text{min}$ 、サンプリング幅  $0.02^\circ$ にて行った。測定した回折強度のデータは(株)リガク製 RINT-2000 システムによりピークサーチ等のデータ処理を行った。



$\theta_1$  : 試料の回転角

$\theta_2$  : 結晶の回転角

$R'$  : 第一次フォーカスサークルの半径

$r$  : 第二次フォーカスサークルの半径

DS : ゴニオメータ ダイバージェント スリット

RS : ゴニオメータ レシービング スリット

$RS_M$  : モノクロメータ レシービング スリット

C : 湾曲単結晶 (単結晶グラファイト)

Fig. 3-1 粉末X線回折原理図



### 3-2 スパッタリング法

スパッタリングとは、高運動量エネルギーをもつ粒子のターゲットへの衝突により、叩き出されたターゲット粒子が基板に堆積する現象のことである。特徴として、膜の吸着力が強く、比較的高融点材料の作製が可能である。

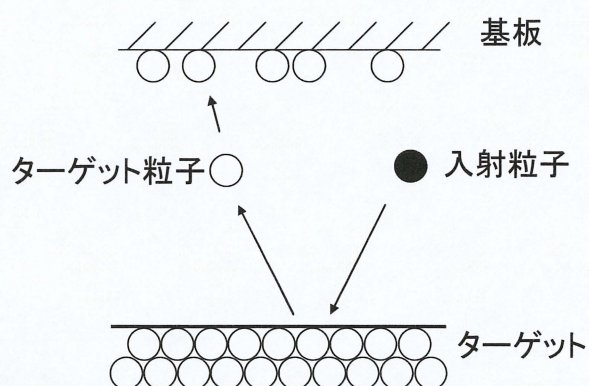


Fig. 3-2-1 スパッタ現象のイメージ図

一般にスパッタ蒸着は、電極間のグロー放電により発生したプラズマ中のスパッタガス正イオンが電極近傍の電位降下で加速され、ターゲット陰極表面に衝突しターゲット構成原子をスパッタ粒子として叩き出し、このスパッタ粒子が陽極上に配置された基板に堆積してターゲット材料からなる薄膜を形成するというものである。スパッタリング装置はキャノンアネルバ(株)製、E-200S を用いた。

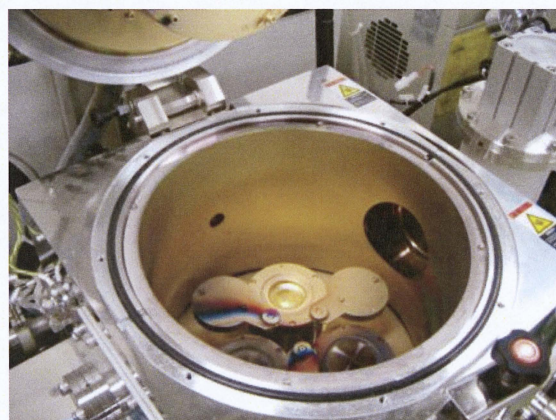
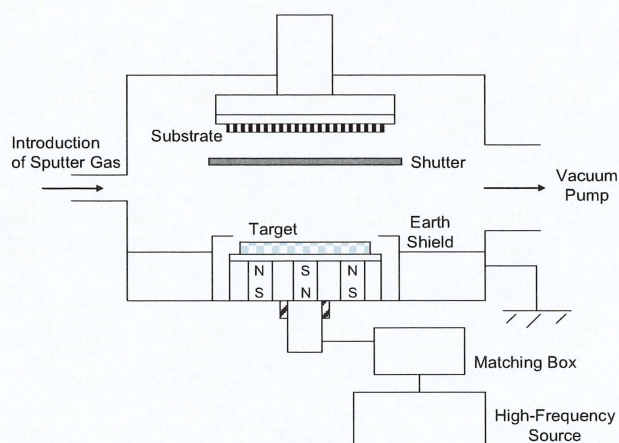


Fig. 3-2-2 スパッタリング装置

### 3-3 交流インピーダンス測定法

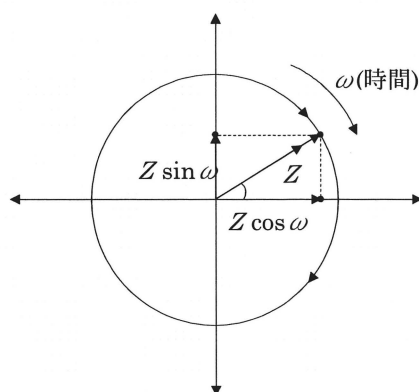
以下にインピーダンスに関する基本原理を示す。

正弦波の交流電圧は時間により  $V(t)$  の大きさが異なり、次のように表せる。  
ここで  $V_0$  は交流電圧信号の(最大)振幅である。

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (1)$$

$\omega t = \pi/2$  の時に  $V(t) \equiv V_0$  となる。式中の正弦関数は、**Fig. 3-3-1** で図示されているように  $V_0$  の大きさを持つ回転ベクトルの成分に対応する。 $\omega$  は  $2\pi f \text{ rads}^{-1}$  であり  $f$  は周波数で単位はヘルツ、すなわちサイクル/秒である。  
 $V(t)$  が抵抗( $R$ )に印加されると、電流応答は、

$$I = \frac{V(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \sin \omega t \quad (2)$$



**Fig. 3-3-1** 周波数  $f \text{ rads}^{-1} = \omega/2\pi \text{ Hz}$  の交流電圧の時間依存性についての回転ベクトル( $Z$ )

応答電流の最大値あるいは電流の振幅は、

$$I_0 = V_0 / R \quad (3)$$

となり、次式を得る。

$$I(t) = I_0 \sin \omega t \quad (4)$$

この結果、 $I(t)$  は  $V(t)$  と同じ位相になる。すなわち  $I$  と  $V$  は直流回路における場合と同様な関係にある。

**Fig. 3-3-2** に  $I$  と  $t$  の関数  $V(t)$  の関係を示す。同時に抵抗に関する回転ベクトル



を Fig. 3-3-2 に示す。  $V(t)$  と  $I$  が  $\omega t$  で同じベクトル上にあることに注意する。

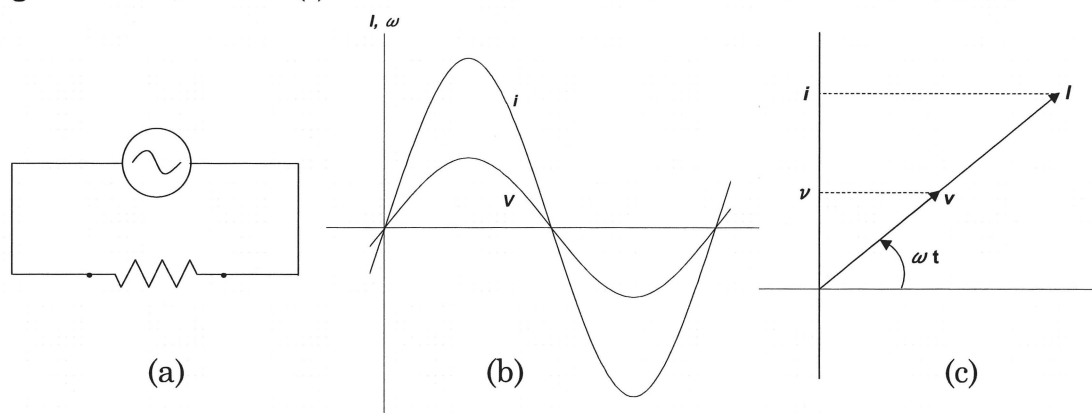


Fig. 3-3-2 抵抗  $R$  にかかる交流電圧における  $I$  と  $V$  の時間との関係  
(a)回路, (b)信号, (c)回転ベクトル図

理想分極性を示す電気二重層キャパシタの容量  $C$  の場合、キャパシタに瞬時に蓄積される電荷  $q$  は、

$$q = CV(t) = CV_0 \sin \omega t \quad (5)$$

となる。その時の充電電流、つまり  $t$  に対する電荷  $q$  の通過速度は次のようになる。

$$I = dq / dt = \omega CV_0 \cos \omega t \quad (6)$$

また、

$$I(t) = CdV(t) / dt \quad (7)$$

$$= \omega CV_0 \cos \omega t \quad (8)$$

この時、最大電流  $I_{\max}$  (電流振幅) は、

$$I_{\max} = \omega CV_0 (\cos \omega t = 1) \quad (9)$$

となる。したがって交流電圧が  $\sin \omega t$  の関数ならば、対応する応答電流は  $\cos \omega t$  の関数となる。 $\cos \omega t$  は  $\sin(\omega t + \pi/2)$  に等しいため、電流  $I(t)$  は電圧  $V(t) = -90^\circ$  の位相差を持つことがわかる。この回転ベクトルを Fig. 3-3-3 に示す。同時に Fig. 3-3-3 に時間に対する  $I(t)$  と  $V(t)$  の変化を示す。交流電圧をインダクタンス  $L$  に印加したときには、 $I(t)$  と  $V(t)$  は逆方向に  $90^\circ$  位相がずれる。 $R$  と  $C$  の組み合わせでは、電流と電圧のベクトル間で周波数に依存した位相差が存在する。

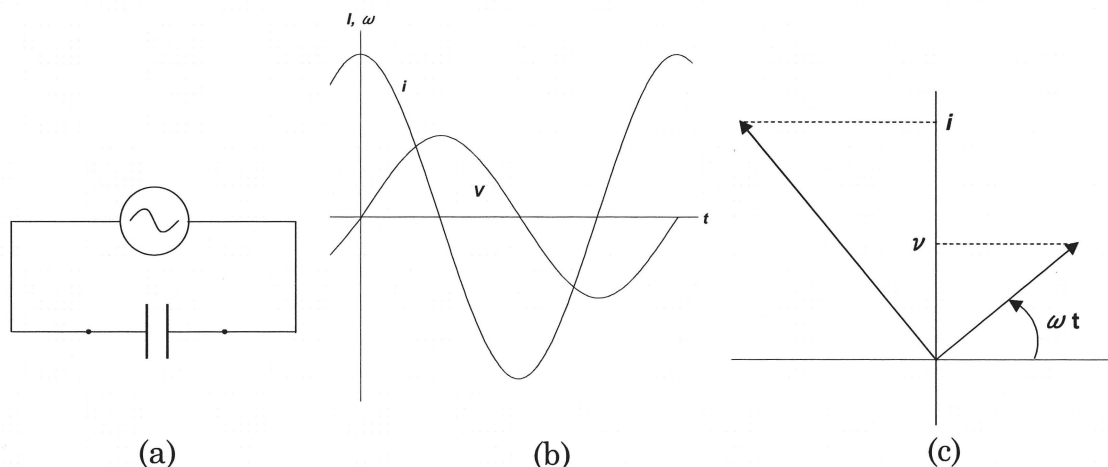


Fig. 3-3-3 容量  $C$  にかかる交流電圧における  $I$  と  $V$  の時間との関係  
(a)回路,(b)信号,(c)回転ベクトル図( $I$ は  $V$ と $-90^\circ$  だけ位相がずれる。)

キャパシタのインピーダンスはその等価抵抗、つまり電圧÷電流で表すことができる。ここで  $I_{\max} = \omega C V_0$  であるので、次式が導かれる。

$$I_{\max} = V_0 / (1/\omega C) \quad (10)$$

上式よりインピーダンス  $Z_C$  は  $1/\omega C$  と定義される。電流  $I$  は電圧  $V$  と位相がずれているため、 $j = \sqrt{-1}$  の時は  $1/j\omega C$ 、または、

$$Z_C = -j/\omega C \quad (11)$$

と書ける。これは虚数量である。抵抗  $R$  のインピーダンスは単に  $Z_R = R$  となり実数量となる。

$C$  と  $R$  あるいは  $L$  成分から構成される、より複雑な等価回路の分析には、 $Z$  の実数成分( $Z'$ )と虚数成分( $Z''$ )の数学的な分離が必要である。一般に、 $\omega$  を関数とするインピーダンスの式では有理化を行わなければならない。

### $Z''$ vs $Z'$ 複素平面プロットにおける半円の発生

電気化学系におけるインピーダンス  $Z$  の複素平面表示では、対象となる周波数領域において、 $Z$  の虚数（通常容量性を示す）成分  $Z''$  を実数（オーミックな）成分に対してプロットする。 $C$  と  $R$  成分を組み合わせた単純な系（Fig. 3-3-4）



では、そのようなプロットは通常複素平面上で 1 つあるいはそれ以上の半円になる。

全体のインピーダンス  $Z$  は周波数  $\omega$  の関数である。各成分のインピーダンスの関係を示す。

$$Z(C) = 1/j\omega C \equiv -j/\omega C (=Z'') \quad (12)$$

$$Z(R) = R (\equiv Z') \quad (13)$$

回路の並列にある 2 つの  $Z$  成分を組み合わせる、つまり逆数の和は次式で表される。

$$\frac{1}{Z} = j\omega C + \frac{1}{R} \quad (14)$$

$$= (j\omega RC + 1)/R \quad (15)$$

$Z^{-1}$  の虚数成分 ( $j$  に関わる成分) から実数成分を分けるために、この式の分子と分母に有理化の  $j\omega RC - 1$  をかけると次式が得られる。

$$\frac{1}{Z} = \frac{(j\omega RC + 1)(j\omega RC - 1)}{R(j\omega RC - 1)} \quad (16)$$

$$= -\frac{\omega^2 R^2 C^2 + 1}{R(j\omega RC - 1)} \quad (17)$$

よって、次式となる。

$$Z = \frac{-j\omega R^2 C + R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} \equiv \frac{-j\omega R^2 C}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} + \frac{R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} \quad (18)$$

式の右辺の最初の項は、 $j$  を含むため  $Z$  の虚数成分 ( $Z''$  で示される) であり、2 番目の項は実数成分 ( $Z'$  で示される) となる。色々な  $\omega$  の値に対して複素平面図上でプロットされるのは、 $Z$  の実数成分と虚数成分を表す 2 つの項  $Z'$  と  $Z''$  である。次に  $Z$  の  $\omega$  について次のように書ける。

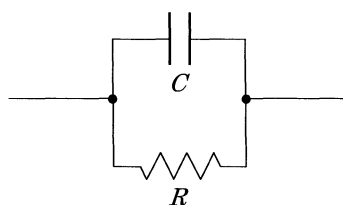


Fig. 3-3-4  $RC$  並列回路 1

$$Z' \omega^2 R^2 C^2 + Z' = R \quad (19)$$

$$\omega^2 = \frac{R - Z'}{Z' R^2 C^2} \quad (20)$$

となる。同様にして、

$$(Z'')^2 = \frac{\omega^2 R^4 C^2}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)^2} \quad (21)$$

$$= \frac{R - Z'}{Z'} \cdot R^2 \cdot (R / Z')^{-2} \quad (22)$$

$$= (R - Z') Z' \quad (23)$$

それゆえ、

$$(Z'')^2 - R Z' + (Z')^2 = 0 \quad (24)$$

となり、次の形で表すことができる。

$$(Z'')^2 + (Z' - R/2)^2 = (R/2)^2 \quad (25)$$

交流インピーダンス表示法では(1.12)式に示されるように、 $Z'$  と  $Z''$  の関係は半円になる (Fig. 3-3-5)。つまり中心座標は  $(R/2, 0)$ 、半径  $R/2$  の円となる。すなわち抵抗値  $R$  は円の直径として求められる。

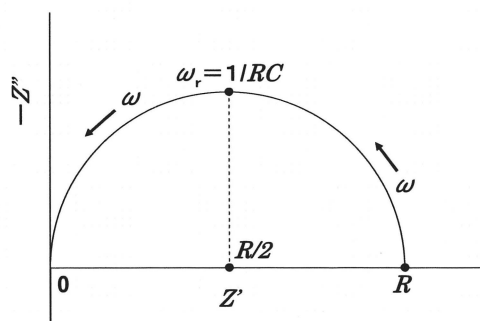


Fig. 3-3-5 単純な  $RC$  並列回路 1 についての複素平面インピーダンスプロット  
(頂点には特性周波数  $\omega_r = 1/RC$  を示す)

次の Fig. 3-3-6 示すように、回路が抵抗  $R_s$  (接触抵抗(esr)など)を含む場合、



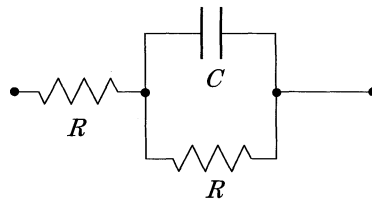


Fig. 3-3-6 RC回路 2

$$Z = R_s + \frac{R(1 - j\omega RC)}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (26)$$

となる。この場合、 $Z''$ と  $Z'$ の半円状のプロットはその形状を保つが、 $Z'$  軸に沿って半円が切片  $R_s$ 分だけずれる。このとき半円の式は、

$$(Z' - R_s - R/2)^2 + (Z'')^2 = (R/2)^2 \quad (27)$$

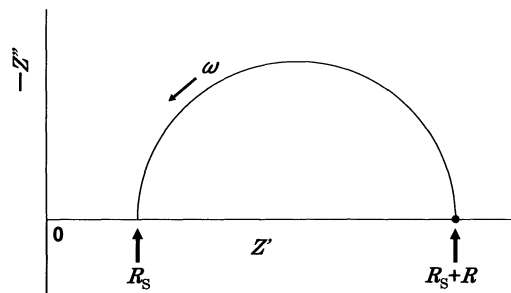


Fig. 3-3-7  $R_s$ を含む RC回路 2 の複素平面インピーダンスプロット

となり、Fig. 3-3-7 のようなインピーダンスプロットとなる。2つの RC回路が直列につながり、さらに  $R_s$ が直列につながる場合には、高周波数側の  $Z'$  切片が  $R_s$ となる 2つの半円が発生する (Fig. 3-3-9)。その場合の等価回路は Fig. 3-3-8 のようになる。

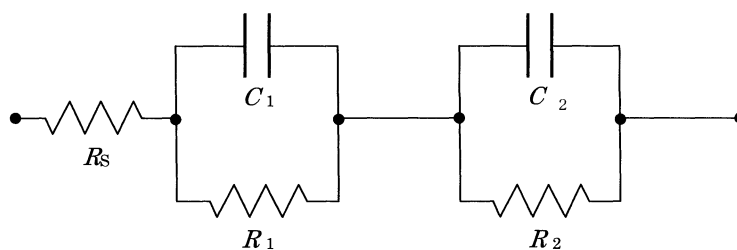


Fig. 3-3-8 RC直列回路 3

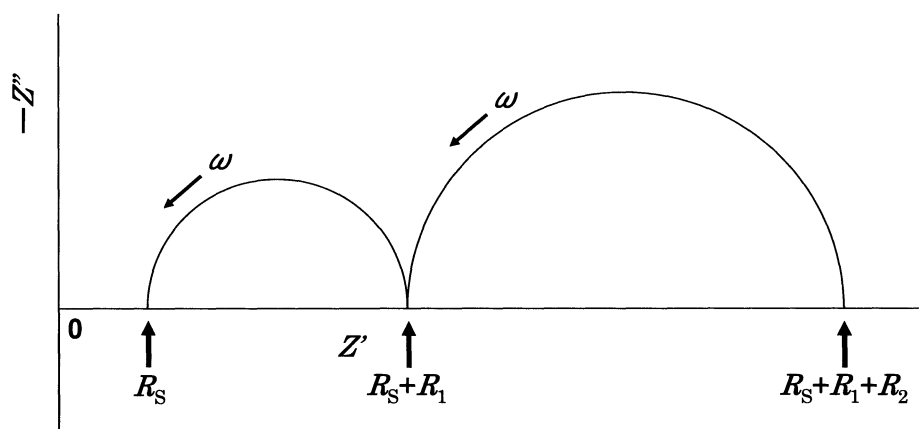


Fig. 3-3-9  $RC$ 直列回路 3 ( $R_s$ を含む) の複素平面インピーダンスプロット

理想的につくられた電極/電解質を含む反応系では、電解質抵抗、電極内抵抗、界面抵抗などがそれぞれ分離した円弧となる。

### 3-4 走査電子顕微鏡(SEM)

セル作製時や測定後の空気極の表面状態の観察を SEM(Scanning Electron Microscope ; (株)日立製作所製 S-4800)を用いて行った。SEM の基本構造を Fig.2-3 に示す。電子銃から放出された電子線はレンズにより絞られ走査コイルによって試料表面上を操作する。走査によって生成した反射電子を電子検出器で受け、電子信号によって CRT 上に像を映し出す。



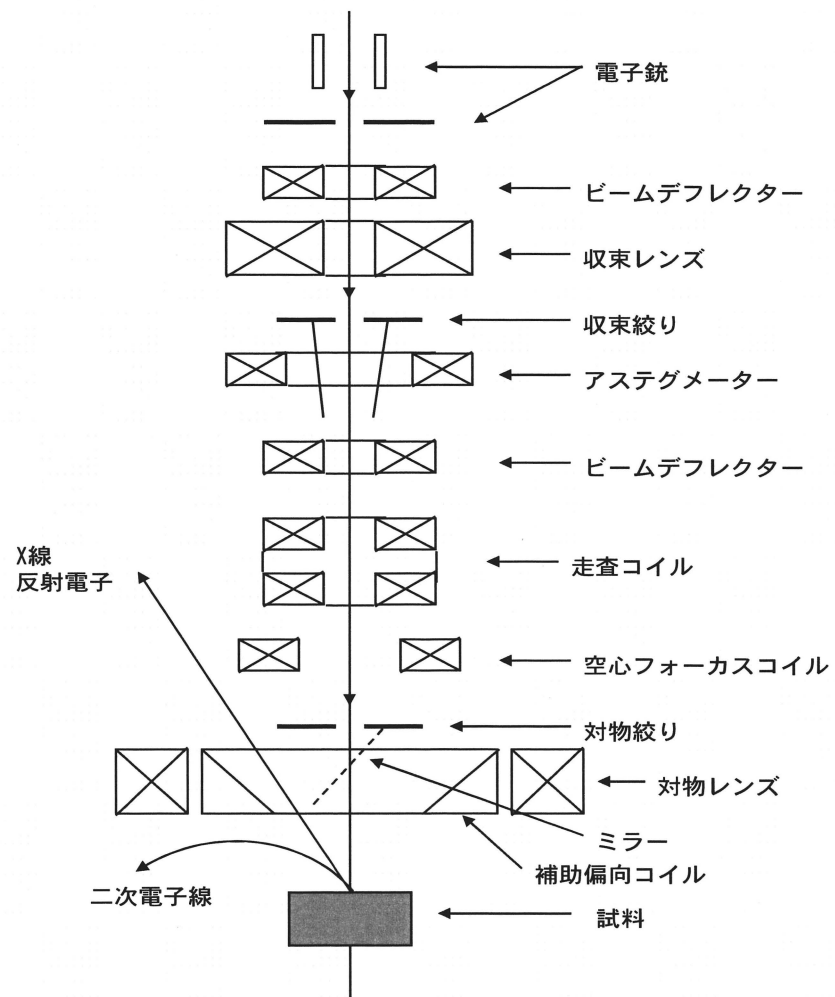


Fig.3-4 SEM の原理図

### 3-5 試薬

$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	ナカライテスク
$\text{LiNO}_3$	ナカライテスク
$\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ナカライテスク
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	ナカライテスク
エチレングリコール	ナカライテスク
$\text{LiCoO}_2$	日本化学工業
EC:DEC (1M $\text{LiClO}_4$ )	キシダ化学
PC (1M $\text{LiPF}_6$ )	キシダ化学
Li 箔	本城金属株式会社
PEO	シグマアルドリッチ(株)
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	和光純薬工業(株)
アセトニトリル	ナカライテスク(株)
Au 基板 (50 $\mu\text{mt}$ )	田中貴金属工業(株)



# 付録

#### 4-1 PEO 膜の作製方法

PEO（ポリエチレンオキサイド）作製は分子量 60 万，リチウム塩にはリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド (LiTFSI) を使用し、 $\text{Li}/\text{O} = 1/18$  になるように秤量した。さらに、それらをアセトニトリル中で攪拌し、分散させたのち、テフロンシャーレにキャストした。そして、完全に溶媒を揮発させた後、 $110^{\circ}\text{C}$ ，10h 減圧乾燥を行った。作製フローチャートを Fig.4-1-1 に示す。

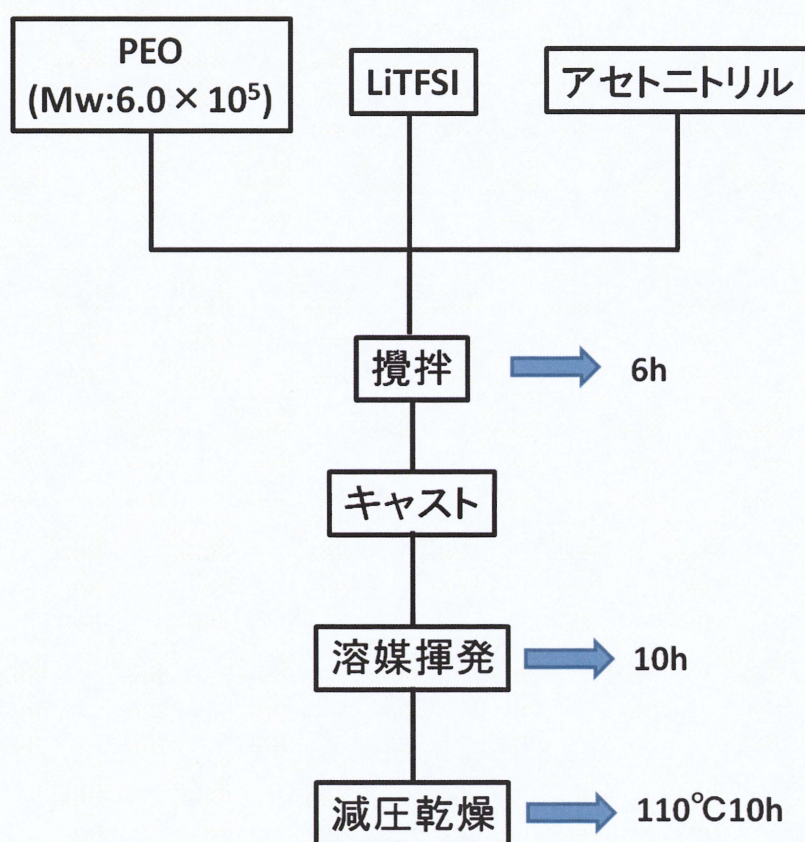


Fig.4-1-1 PEO 膜の作製フローチャート



## 参考文献

- [1] NPO 法人 ネットワーク「地球村」 <http://www.chikyumura.org/>
- [2] K.-F. Chiu , Journal of Electrochemical Society (2006) 154(2) A129-A133
- [3] Jian Hong , Chunsheng Wang , Nancy J. Dudney , and Michael J. Lance , Journal of Electrochemical Society (2007) 154(8) A850-A809
- [4] K.-F. Chiu , H.-Y. Tang , and B.-S. Lin , Journal of Electrochemical Society (2007) 154(4) A364-A368
- [5] Steven D.Jones and James R. Akridge, Journal of Power Sources (1995) 54(1)A63-A67
- [6] Xiaoxiong Xu , Zhaoyin Wen, Jianguo Wu and Xuelin Yang Solid State Ionics (2007) 178(29-34)
- [7] 草河 孝一 三重大学博士前期課程論文、平成 21 年度
- [8] Xiaoxiong Xu , Zhaoyin Wen, Jianguo Zhang and Zhonghua Gu Solid State Ionics (2006) 177(26-32)
- [9] 小久見善八編 リチウム二次電池 オーム社発行
- [10] 電気化学会 電池技術委員会編 電池ハンドブック オーム社
- [11] Shingo Ohta, Tetsuro Kobayashi, Juntaro Seki, Takahiko Asaoka journal of Power Sources (2012) 202 (332-335)
- [12] Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto Journal of Power Sources (2009) 189(365-370)

# 謝辞



本研究を行った三年間、様々な方に指導していただき、また支えとなった多くの仲間に深謝の意を表する。

武田保雄先生には指導教官として、研究を行う機会を与えて戴き、また材料合成についてのご指導を戴きました。今西誠之先生には電気化学の視点から多くの知見を教えて戴きました。平野敦先生には研究上での細かな議論をし、的確なご指導を戴きました。堀場達雄先生には実際の電池について、研究の進め方をご指導して戴きました。市川貴之先生には装置の作製やメンテナンスの技術的なご指導を戴きました。Dr. MICHAEL PHILLIPPS には学会発表のポスター作製でご指導して戴きました。

花井氏には研究をする上での考え方をご指導していただき、上野氏には異なる視点から研究を支えて戴きました。西岡氏にはX線回折について詳しく教えて戴き、上地氏にはナノ材料から研究のアドバイスを戴き、岡村氏には高分子材料について教えて戴きました。小倉氏には学会などの手続きを手伝って戴きました。

研究室での先輩方には時には厳しく時には優しく指導して戴き、後輩たちには研究活動で多くのサポートをしてくれました。そして、同期の研究室生には多くの苦勞を掛けながら、支え合えたことに感謝します。