

正極／固体電解質界面の構築による 高電圧正極反応の制御

田 港 聡*

Control of High Voltage Cathode Reaction of Lithium Secondary Batteries by Construction of Solid Electrolyte/Electrode Interface

Sou TAMINATO*

Thin-film all-solid-state batteries were prepared using a 30 nm thick LiCoO_2 thin-film electrode with a layered rock salt structure and an amorphous Li_3PO_4 solid electrolyte. The LiCoO_2 thin-film electrode was tested for high-voltage operation in the all-solid-state battery configuration. In the all-solid-state configuration operating in the range of 3–4.6 V, no significant change in discharge capacity even after 50 cycles of charge-discharge measurements. This indicates the potential of a stable charge-discharge reaction at a high voltage region.

1. 研究背景と目的

蓄電池の中でエネルギー密度（容量×電圧）の高いLi二次電池は、電気自動車（EV）の主電源として用いられている。EVがガソリン自動車並みの航続距離を持つためには、重さ、体積は維持しながら数倍以上容量を高める必要があり、本質的な解決のためには電極材料の開発が必要である。現行材料では、正極の容量は負極の黒鉛の半分にも至らないため、高エネルギー密度化を実現するには、先ず正極材料の検討が必須となる⁽¹⁾。層状岩塩型化合物 LiCoO_2 は、現状の4 V、0.5 当量の反応に留まらず5 Vの高電圧領域まで充電すると全ての Li^+ が脱離可能で従来の2倍近い 280 mAh g^{-1} の容量を示す正極材料である⁽²⁾。上記の高電圧正極反応が使用できれば2倍以上のエネルギー密度向上が期待できるが、高電圧領域の充電反応（ Li^+ 脱離）時において、反応性の高い有機電解液との副反応で不可逆な酸素脱離が進行して正極自身が分解し、放電（ Li^+ 挿入）時に容量が取り出せずサイクル安定性も低い。そのため、有機電解液を用いた液系電池では高電圧領域における反応の使用が見送られてきた。

有機電解液と比べて、酸化物固体電解質は高電圧領域で安定で、かつ化学的にも安定性が高い。そのため液系電池で使用が見送られてきた反応について、固体電解質と組み合わせることで、高電圧領域の反応可逆性が向上し、エネルギー密度に優れた正極反応を実現できる可能性がある。しかし検討された例は無く、正極/固体電解質反応場での反応性は明らかでない。本研究の目的は、 LiCoO_2 正極について、正極/固体電解質界面を構築して従来の2倍以上のエネルギー密度を達成する可逆的な高電圧 Li^+ 脱挿入反応の発現を明らかにすることである。

2. 研究方法

はじめにパルスレーザー堆積（PLD）、スパッタリング、真空蒸着といった薄膜合成法により、正極/固体電解質界面を構築した。二次元形態である薄膜を用いる理由は、①多結晶粉末電極における導電助剤や粒界、不均一性などの影響を排除した上で、密に接合した正極/固体電解質モデル界面の作製が容易のため、②着目する界面領域の反応をエンハンスして検出し、正極反応の本質を評価するためである。図1に作製した薄膜固体電池の模式図および電池評価方法を示す。 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上にPLD法を用いて、正極に電子を集電する役割の SrRuO_3 薄膜、その上に LiCoO_2 正極薄膜を製膜した。X線回折、X線反射率測定を用いて薄膜の配向、膜厚、表面粗さ、および密度を評価した。またラマン分光測定から、回折測定からは判断しづらい不純物の有無を評価した。薄膜固体電池を作製するにあたって、 LiCoO_2 正極上に Li_3PO_4 固体電解質をRFマグネトロンスパッタリング法を用いて製膜した。作製した Li_3PO_4 固体電解質薄膜の膜厚は、触針式膜厚段差計を用いて評価した。固体電解質薄膜上に真空蒸着装置でLi負極を製膜し、薄膜固体電池とした。

作製した電池について、定電流充放電試験を行うことで充電・放電容量の不可逆性、サイクル安定性などの充放電挙動を調べた。具体的には、3.0~4.2 V、また4.2 V以上の3.0~4.6 V、3.0~4.8 Vにおける高電圧動作範囲の条件で充放電測定を行い、充放電挙動について調べた。

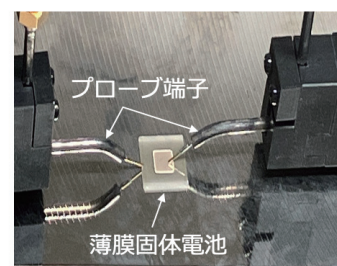
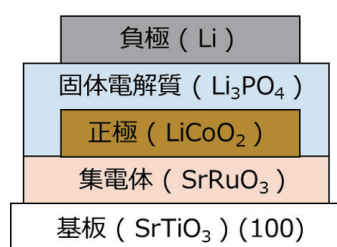


図1 薄膜固体電池のモデル図と電池評価方法。Ar雰囲気下、プローブ端子使用を使用して評価した。

3. 結果

作製したLiCoO₂薄膜は、X線回折測定により104反射が観測されたことから、(104)配向を示すことを確認した。ラマン分光分析から、主としてLiCoO₂に由来する振動ピークが観測され、僅かに不純物相のCo₃O₄に由来するピークが観測された。またX線反射率測定とそのスペクトル解析から、膜厚は約30 nmであった。以上から、リチウムイオンの拡散面が基板法線方向（電池反応面）となる(104)配向したLiCoO₂薄膜の合成に成功した。またLi₃PO₄薄膜の膜厚は、およそ1.5 μmであった。面内の複数箇所を評価しても同様の厚みであったことから、均一な固体電解質層が成膜されていると考えられる。

図2に作製した薄膜固体電池を3.0~4.2 V、3.0~4.6 V、3.0~4.8 Vの電圧範囲でそれぞれサイクルさせた際の充放電曲線、放電容量のサイクル依存性を示す。それぞれの動作条件において電池容量が既報と比べて低い理由は、この電圧範囲では電気化学的に不活性なCo₃O₄が膜内に存在するためと考えられる。いずれの動作条件においても、3.9 VにおいてLiCoO₂のLi⁺脱挿入反応に特徴的な電位平坦部を観測した。充電電圧を4.2 Vから増加させることで、4.2 V以上におけるスロー領域の容量が増加することが分かった⁽³⁾。特に、上限電圧が4.6 Vまでの範囲で電池動作させても50サイクルはほとんど容量が低下せず、安定にサイクルすることが明らかになった。上限電圧が4.8 Vの条件においては、50サイクルまで65%と他の条件と比べるとサイクルに伴い放電容量が低下するが、50サイクル以降は安定した容量を示した。クーロン効率においても50サイクルまでの平均が固体電池で高い値を示し、分解反応などの副反応が抑制されたことで、充電/放電反応の効率が向上したと考えられる。高い可逆性と安定性を示した一因として、固体電解質を積層することにより、正極中のLi⁺が脱離した後も構造を保つことが示唆される。

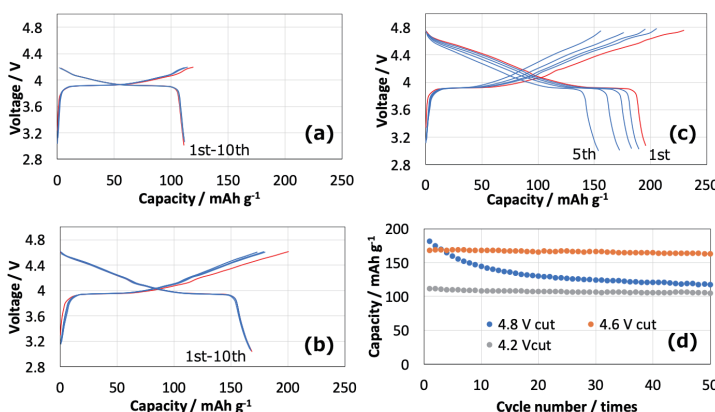


図2 異なる上限電圧範囲でサイクルさせた薄膜固体電池 (Li/Li₃PO₄/LiCoO₂セル) の充放電特性。

電圧範囲条件 (a) 3~4.2 V, (b) 3~4.6 V, (c) 3~4.8 V, (d) 各条件での放電容量のサイクル依存性。

4. まとめ

本研究では、LiCoO₂正極について、正極/固体電解質界面を構築して従来の2倍以上のエネルギー密度を達成する可逆的な高電圧Li⁺脱挿入反応の発現を明らかにするため、薄膜モデル電池を作製してLi⁺脱挿入反応を評価した。特に、上限電圧が4.6 Vまでの範囲では50サイクル容量が低下せず、安定にサイクルすることが明らかになった。固体電解質との界面を形成した薄膜固体電池を用いて、高電圧動作時の正極材料におけるリチウム脱挿入反応の可逆性が向上し、高電圧Li⁺脱挿入反応のサイクル特性の向上が見込まれることを示した。今後、固体電解質組成や物質の検討による高電圧反応の評価や、X線吸収分光、光電子分光測定、TEM・EDX観察で液系、固体系の充放電反応前後における相変化や正極/固体電解質界面構造を調べて、可逆的な高電圧正極反応の詳細や、より可逆性に優れる反応を明らかにする。

REFERENCES

- 1) J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359-367.
- 2) G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1114-1123.
- 3) T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2972-2977.