Fig. 3 Schematic of laminate-type three electrode cell.

参照極の集電体に用い、対極、参照極には金属リチウムを使用した。作用極に近接して参照極を配置し、SPEシートを貼り合わせた。これに対極として金属リチウムを貼り合わせ、アルミラミネート材でラミネートパウチを用いて封止した。電池の作製はアルゴン雰囲気下のグローブボックス内（美和製作所製水分0.1 ppm以下、酸素0.4 ppm以下）で行った。電池の充放電は北斗電工製HJ-1010m SM8Aを用い、交流インピーダンス測定にはBiologic製VMPシステムを用いた。

3 正極/固体電解質界面電気化学的安定性について

3.1 無機電解質被覆正極の合成と電気化学特性

一般にポリエーテル系SPEは高電位ではSPEが酸化分解されるため、4 V級正極材料の適用は困難との見方があった⁵⁾。そのため、ポリエーテル系SPEと組み合わせる正極材料にはこれまで V_2O_5 等の3 V級正極が用いられてきた⁶⁾。しかし、3 V級正極の多くは構造内にリチウムを含有していないことから負極に金属リチウム、あるいはリチウム含有化合物を用いる必要がある。また、4 V級正極は構造内にリチウムを含有するため、負極に必ずしもリチウムを含有する必要はないが、通常電解質の酸化分解を避けるため、4.2 V付近までの充電にとどめているが、より高電位側まで充電することにより可逆容量 (mAh/g) と高電圧作動が期待できる。そこで我々は、ポリエーテル系SPEを使いながら、正極とSPEとの界面に耐酸化性に優れた無機材料を介在させることにより、SPEの酸化を抑制しつつ高エネルギー密度化する手法を検討した。ここで取り上げた無機材料は Li_3PO_4 である。 Li_3PO_4 のリチウムイオン導電性は低いものの、リチウムイオンを通す能力を有すること、アニオンがリン酸骨格のため、高酸化状態でも正極から酸化されにくい点に期待して採用したものである。 Li_3PO_4 の被覆手法は様々あるが、ここでは硝酸リチウムとリン酸からなるプレカーサ溶液を転動流動層で $LiCoO_2$ にスプレーコートした後、酸素中600℃アニール処理する手法を適用した⁷⁾。

スプレーコート後の $LiCoO_2$ の断面TEM写真をFig. 4に示す。被覆物が Li_3PO_4 であること、 $LiCoO_2$ と Li_3PO_4 の組成比が仕込みのスプレーコート量から想定される Li_3PO_4 量であることは、粉末X線回折パターンのリートベルト解析により確認した。また、断面TEMの(a)、(b)、(c)の観察点におけるEDX分析により、表面の淡色域および $LiCoO_2$ との境界層(b)では Li_3PO_4 に由来するリン(P)のピークが観測されたが、表面から約100 nm内側のバルク(c)ではリンのピークは観測されなかった。従って、 Li_3PO_4 は表面の20~30 nm域に被覆されており、バルク内への浸透、変性はみられないことが確認された。

Li_3PO_4 被覆を行った $LiCoO_2$ 、および被覆されていない

Fig. 4 TEM micrograph of Li_3PO_4 coated $LiCoO_2$.

Phosphorus peaks were detected by EDX analysis at area (a) and (b) except area (c).

Fig. 5 Charge/discharge voltage profiles of all-solid-state battery using Li_3PO_4 coated and non-coated $LiCoO_2$.

$LiCoO_2$ を用い、対極に金属リチウム、電解質にSPEを用いて4.6 Vまでの充放電を行った際の充放電曲線をFig. 5に示す。被覆処理をしていない $LiCoO_2$ 正極では、SPEの酸化分解と思われる副反応が継続し、4.6 V上限電圧に到達できず、引き続く放電ができなかった。一方、 Li_3PO_4 被覆を行った $LiCoO_2$ では、不可逆容量は大きいものの4.6 Vまでの充電、および200 mAh/gの放電容量が得られた。放電容量、および放電平均電圧から計算される放電エネルギー量は760 mWh/gであり、通常の Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.0$) 範囲での可逆容量から得られる放電エネルギー量 (550 mWh/g) の1.4倍となった⁷⁾。この実験例は $LiCoO_2$ を正極に用いたものであるが、他の層状化合物でも4.2 V以上の領域に容量をもつものは多い。この領域が使用されない理由は、電解液の酸化分解と安全性確保と考えられる。適切な被覆材料を用いることにより、層状化合物などのこれまで使用を控えていた高電圧域が使用可能となり、かつ固体電解質の適用により安全性が確保されれば、より高エネルギー密度電池の設計が可能になると考えられる。

3.2 コイン型（二極式）電池による固体電解質の電気化学的安定性評価

Li_3PO_4 被覆による固体電解質の電気化学的安定性の評価に

は、交流インピーダンス法を用いた。ここで、被覆の効果を明確にするため、 LiCoO_2 を4.4 Vまで充電した状態を維持し、4.4 Vの定電圧にて定期的（ここでは1時間毎）に電圧重畳の交流インピーダンス測定を行い、ナイキストプロットにおける円弧の増大を比較することにより固体電解質の電気化学的安定性を検討した。なお、ここで用いた電池は対極に金属リチウムを用いたコイン型電池であり、得られた円弧成分には金属リチウム/固体電解質界面の情報と LiCoO_2 /固体電解質界面の情報が混成されていることに注意が必要である。Fig. 6ではいずれの電池でも高周波と低周波に分かれたふたつの円弧成分が観測された。ここで、金属リチウムを両極に用い、固体電解質を挟んだ電池（金属リチウム対称セル）の交流インピーダンスを別途測定し、ボードプロットの位相角依存性からFig. 6の高周波側円弧成分が金属リチウム/固体電解質界面の反応抵抗成分と一致すること、金属リチウム対称セルにはFig. 6の低周波域に対応する反応成分がみられなかったことから、低周波円弧を LiCoO_2 /固体電解質界面の情報と帰属した。なお、ここでは、対極と参照極は同じ金属リチウム電極に接続しているいわゆる2極式の測定であることから、高周波円弧に LiCoO_2 の情報が重畳されているかどうかを判断することはできないことを付記しておく。低周波成分に着目すると、円弧成分は、 Li_3PO_4 を被覆していない LiCoO_2 では保持時間経過に従い著しく増大しているのに対し、 Li_3PO_4 を被覆した LiCoO_2 では、増大率が抑制されていることがわかる。抵抗増大成分の詳細な帰属、すなわち LiCoO_2 の分解物か固体電解質の分解物かまでの帰属は困難であるが、少なくとも固体電解質の電気化学的安定性という観点では、 Li_3PO_4 の介在が安定化に寄与したと考えられる。

3.3 ラミネート型3極式電池による固体電解質の電気化学的安定性評価

交流インピーダンス測定法は、電極界面の情報を非破壊で解析できる有効な手法であるが、2極式電池では、対極界面の情報も同時に取り込まれることから、解析には注意が必要である。そこで、正極/固体電解質界面をより詳細に検討するため、対極から独立した金属リチウムの参照極を導入した

Fig. 6 Change in impedance profiles of all-solid-state battery using Li_3PO_4 coated and non-coated LiCoO_2 at 4.4 V conditions.

3極式の全固体型電池（Fig. 3）を試作し、正極/固体電解質の界面インピーダンス変化を解析することにより、固体電解質の電気化学的安定性を評価した⁸⁾。ここで用いた正極は $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ である。まず、充電状態（SOC: State of Charge）を変化させたときのインピーダンス解析を行った（Fig. 7）。3極式電池で測定した場合にも高周波側に円弧がみられ、SOCに依存せず一定値を示した。なお、ここでは図示していないが、高周波円弧は初期の充電時のみ変化した。また、これまでの報告では、高周波円弧成分が正極のSEIに相関するとの指摘もある⁹⁾。この周波数域は、前述の2極式電池では金属リチウムの円弧成分に重なるため、分離が困難であったが、3極式電池の適用により抽出が可能になったものである。一方、低周波側円弧はSOCに依存し、両端のSOCで大きくなり、中間部で極小値を示す傾向が得られた。この傾向は有機電解液系を用いた既報告と同様であった⁹⁾。この3極式電池を用いて4.2 Vの定電位においてインピーダンスの経時変化を測定した結果をFig. 8に示す。ここでは Li_3PO_4 粉末を $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 粉末に機械的に被覆したのち、600℃、および800℃でアニールした材料と未被覆材料の3種で界面インピーダンス特性を比較した。その結果、前述の LiCoO_2 を用いた4.4 V保持結果と比べると低電位測定のため差異は小さいが、 Li_3PO_4 被覆により初期の界面インピーダンスが増大すること、アニール温度により界面インピーダンス増加割合が異なり、たとえば本測定では600℃アニールを行った被覆正極を用いた場合にインピーダンス増加割合が最も少なく、正極表面の適切な被覆と熱処理が固体電解質の電気化学的安定性に寄与している傾向がみられた¹⁰⁾。

3極式電池のうち、特に固体電解質を用いたものは、特殊

Fig. 7 Typical impedance variations of three electrode-type all-solid-state battery using $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.

Fig. 8 Impedance variations at electrode / electrolyte interface in three electrode-type all-solid-state battery using $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ at 4.2 V.

な形状になることが多く、長期耐久性が要求されるサイクル試験等には適用が難しいことが多い。しかし、的確な作製法が確立できれば長期サイクル試験においても電極/固体電解質界面の電気化学的安定性を連続的に測定可能となる。Fig. 9は、炭素系負極材料と固体電解質界面について、約半年間にわたる交流インピーダンスの経時変化を追跡した結果である¹¹⁾。ここではサイクル試験は8時間率で行い、5サイクル毎に24時間率の運転に切り替え、仕込み組成の Li_xC_6 換算で $x=0, 0.5$, および 0 V vs. Li/Li^+ のカットオフ時($x \approx 1.0$)における交流インピーダンス測定を行った。140サイクル経過後も初期容量の98%を維持し、良好な電気化学的安定性を示していることがわかる。ナイキストプロットにおいてこの電池系ではひとつの円弧成分がみられ、円弧の高周波数側 x 軸との切片をR1、円弧の直径に相当する部分をR2とし、各リチウム濃度(x)におけるR1, R2成分の変化を解析した。その結果、固体電解質バルク成分に帰属されるR1成分は若干増大する傾向がみられたが、炭素/固体電解質界面はいずれのリチウム濃度においても安定で、むしろ界面抵抗成分は減少する傾向がみられた。この結果から、炭素系負極材料とエーテル系固体電解質との界面の電気化学的安定性は非常に高いことが示唆された。

4 まとめ

全固体型リチウム電池に用いられる固体電解質の電気化学的安定性について、本項では交流インピーダンス解析手法を適用し、高分子固体電解質を例に紹介した。電気化学的安定性の評価は、一般に固体電解質単体で行われることが多いが、実電池としての適用性の可否は実際に使われる電極との組み

Fig. 9 Impedance variations of solid polymer electrolyte bulk component (R1) and graphite/electrolyte interface component (R2) using three electrode-type cell during charge/discharge cycle operation.

合わせて評価することが重要である。しかしながら、電極との組み合わせ(張り合わせ)を行うと、固体電解質を用いた場合、その後のポストアナリシスが難しいことが多く、最も反応が起きていると推測される電極/電解質界面を効率よく、再現性高く抽出することは非常に難しい。これは従来の有機電解液系電池の解析法と大きく異なる点である。本項で紹介した交流インピーダンス法は、非破壊で電極/固体電解質界面の電気化学的安定性評価が可能な数少ないツールである。特に、参照極を導入した3極式電池が作製可能となれば、より詳細な電極/電解質界面情報を得ることができる。これらの手法を用いて多角的に解析することにより、全固体型リチウム電池が実用に耐えうる特性まで性能向上することを期待する。

文 献

- 1) N. Terada, T. Yanagi, S. Arai, M. Yoshikawa, K. Ohta, N. Nakajima, A. Yanai, and N. Arai, *Journal of Power Sources*, **100**, 80 (2001).
- 2) K. Adachi, H. Tajima, T. Hashimoto, and K. Kobayashi, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 897 (2003).
- 3) R. Kanno and M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001).
- 4) S. Matsui, T. Muranaga, H. Higobashi, S. Inoue, and T. Sakai, *Journal of Power Sources*, **97-98**, 772 (2001).
- 5) J. W. Boyd, P. Schmazl, and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3856 (1980).
- 6) M. Gauthier, A. Bélanger, P. Bouchard, B. Kapfer, S. Ricard, G. Vassort, M. Armand, J. Y. Sanchez, and L. Krause, *Journal of Power Sources*, **54**, 163 (1995).
- 7) Y. Kobayashi, S. Seki, A. Yamanaka, H. Miyashiro, Y. Mita, and T. Iwahori, *Journal of Power Sources*, **146**, 719 (2005).
- 8) T. Kobayashi, Y. Kobayashi, Y. Ohno, S. Seki, and H. Miyashiro, CRIEPI Report, Q09001 [in Japanese].
- 9) P. Reale, D. Privitera, S. Panero, and B. Scrosati, *Solid State Ionics*, **178**, 1390 (2007).
- 10) T. Kobayashi, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno, Y. Mita, and H. Miyashiro, Abstract of 49th Japanese Battery Symposium 1F19 (2008) [in Japanese].
- 11) Y. Ohno, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Mita, and H. Miyashiro, Abstract of 50th Japanese Battery Symposium 3C09 (2009) [in Japanese].

●著者プロフィール

氏名：小林 陽 Yo KOBAYASHI
所属：電力中央研究所 材料科学研究所
役職：主任研究員

氏名：宮代 一 Hajime MIYASHIRO
所属：電力中央研究所 材料科学研究所
役職：上席研究員