氏　　名	若杉　淳吾（わかすぎ　じゅんご）
所　　属	都市環境科学研究科都市環境科学専攻分子応用化学域
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	都市環境博　第211号
学位授与の日付	平成29年3月25日
課程・論文の別	学位規則第4条第1項該当
学位論文題名	Investigation of Fabrication Process for Realizing of All Solid State Lithium Battery using Garnet Oxide Type Solid Electrolyte (ガーネット型酸化物系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の実現に向けた作製プロセスの検討)
論文審査委員	主査　金村　聖志　教　授 委員　梶原　浩一　准教授 委員　柳下　崇　准教授

【論文の内容の要旨】

リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度を有することから様々な携帯用機器の二次電源として広く普及した。近年では電気自動車などの大型機器にも適用されている。しかし、リチウムイオン二次電池は電解質に可燃性の有機溶媒を使用しているため、電池に何らかの不具合が生じた際に液漏れや発火などの危険性があり、安全性の面で問題がある。そのため、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次世代電池の一つとして注目されている。イオン伝導性セラミックス電解質は高い熱的安定性を有しており、高温環境下においても安定に作動する電池の作製が可能となる。全固体電池設計にむけ、多種多様な固体電解質材料が報告されている。当研究室では、固体電解質材料として立方晶ガーネット構造を有するLi7La3Zr2O12(LLZ)電解質に着目した。LLZは10-4 S cm-1 を越えるリチウムイオン伝導性を示す。更に、高エネルギー密度を有する負極材料である金属リチウムと化学的に安定である点から、高容量の全固体電池を作製することができる材料として期待できる。しかし、LLZは大気中のCO2との反応や、高温焼結時のLiの揮発などから合成が難しい点が問題である。また、LLZ のような酸化物系の固体電解質材料を用いた場合、電解質と電極活物質との界面が固体/固体接触となるため、液体電解質と比べて接触性が非常に乏しくなる。そのため、リチウムイオンの拡散が抑制され、高出力が得られない。本研究ではLLZの合成方法の最適化を行い、このLLZを用いた全固体リチウム二次電池の作製プロセスの検討を行った。

LLZ の合成方法の最適化を行った。合成方法にはセラミックス材料の一般的な合成方法

である固相法を選択した。本研究では、LLZ の合成における熱処理条件に注目して実験を行った。遊星型ボールミルを用いた粉砕した LLZ の前駆体粉末は昇温過程で結晶構造が大きく変化することが X 線回折測定によって確認された。焼結前に 900 ° C で熱処理を行い、結晶構造の変移を完了させてから、高温での焼結を行うことで、不純物の形成が抑制され再現良く合成できることが分かった。また得られた LLZ ペレットは高い緻密性を有し、室温で 10-4 S cm-1 を上回るリチウムイオン伝導性を示した。

酸化物系の固体電解質を用いた全固体電池の問題として、正極活物/固体電解質の界面接合が難しいことが挙げられる。これらの接合は、700 ° C 前後の高温での熱処理により行われるが、固体電解質と正極活物質が高温で反応し抵抗相となる場合がある。しかし、正極活物質と LLZ の高温での反応について詳しい報告はされていない。本研究では、代表的な正極活物質である LiCoO2、LiMn2O4、LiFePO4 と合成した LLZ の間の焼結過程で生じる反応を理解し、全固体電池の作製に向けた熱処理過程における正極活物質/LLZ 界面の設計指針を得ることを目的に実験を行った。結果として、LiCoO2 は LLZ に対して 800 ° C においても安定であるのに対して、LiMn2O4 と LiFePO4 はそれぞれ 600 ° C と 400 ° C で LLZ と反応し不純物を形成することが確認された。これらの原因としてそれぞれの正極活物質のリチウム過剰状態の安定性が挙げられる。LiCoO2 はリチウム過剰状態でも結晶構造は大きく変わらず層状岩塩構造を維持するのに対し、LiMn2O4 と LiFePO4 は容易に異相を形成することが報告されている。本系では、強塩基性の材料である LLZ がリチウムドナーとして働き、高温での正極活物質の分解を促進したと考えられる。今回得られた結果から、LLZ 電解質を用いた全固体電池作製に向けた正極選択やそれぞれの正極を用いた場合の熱処理温度の上限といった指針を得ることができた。

LLZ はリチウム金属を負極に用いることができる固体電解質の一つである。本研究ではリチウム金属負極と LLZ 電解質の界面抵抗の軽減に着目して研究を行った。特にリチウム金属と合金化し LLZ に対して良好な接合が可能な金をリチウム金属と LLZ の界面部に導入し界面抵抗に及ぼす影響について調査した。界面に金を導入していない Li/LLZ/Li セルと、界面に金を導入した Li/Au/LLZ/Au/Li セルの界面抵抗はそれぞれ 1200 ohm と 400 ohm であり、LLZ とリチウム金属の界面に金の層を導入した事による抵抗の減少が確認された。さらに、合金を形成する温度の最適化を行った結果、150 ° C で一晩の熱処理を行うことで界面抵抗が約 150 ohm まで減少した。これは熱処理を施すことによってリチウム金属が柔軟になったことや、リチウムと金の合金化反応が進行したことにより Li/Au/LLZ の界面接触が強固となり、界面抵抗の減少を促したと考えられる。以上の結果はリチウム金属を用いた全固体電池の作製に置いて重要な知見だと考えられる。