

## 構造制御によるガラスセラミックス複合電解質の高性能化と固体電解質型二次電池の特性評価

Key words: lithium ion conductor, solid electrolyte, rechargeable battery,

### 1. 緒言

電解質に固体材料を用いた固体電解質型二次電池は高い容量、高い安全性、高い安定性を持つ蓄電池として車載用電源や電力貯蔵用蓄電池などの大容量蓄電池への展開が期待されている。しかし、二次電池の電解質材料として求められる高いイオン伝導度、高い熱・化学的安定性および広い電位窓を満たすイオン伝導体の開発が課題となっている。

本研究では固体電解質材料としてガラス電解質に注目した。ガラス電解質は加工性が高く、密な材料の合成が容易である。また、組成選択性が高く各種物性制御が可能であるといった特徴を有する。一方、液体電解質と比較してそのイオン伝導度は低く、向上が求められている。

ガラス電解質の高イオン伝導化に向けて、本研究ではガラスの結晶化によるガラスセラミックス複合電解質の合成に着目した。一部のガラスは熱処理を行うことで図1に示す機構で結晶化が進行し、結晶化過程を制御することで結晶相、粒子径および粒界特性などを変化させることができる。Rolingらは結晶化率を任意に変化させた $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスにおいて、ある結晶化率で導電率が極大値を示すことを報告している<sup>[1]</sup>。しかし、高密度な微小結晶粒子生成のために必要である結晶化の速度論的解析やその制御方法が、ガラス-結晶複合体やイオン伝導特性に与える影響についての検討は十分になされていない。

本研究では $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスを対象物質として、ガラスの結晶化の解析や電気化学測定を通じて、ガラスの結晶化がイオン伝導特性に与える影響の検討を行った。さらに、全固体二次電池を作製して各過電圧の解析を行うことで固体電解質のイオン伝導度の向上が全固体二次電池性能に与える影響の評価を行った。

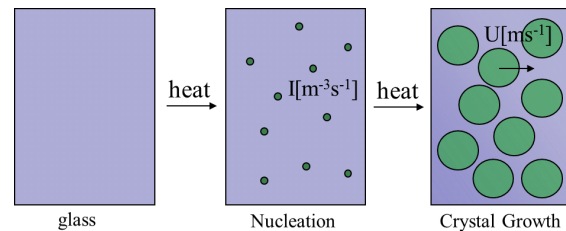


図1 ガラスの結晶化機構

**2. 実験方法**  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの合成は熔融急冷法により行った。メノウ乳鉢で30 min粉砕混合した $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ を白金坩堝に入れて $950^\circ\text{C}$ , 1hの熱処理を行い、熔融した試料を銅版上にキャストし急冷することで $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスを得た。全固体二次電池は電解質に $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス、正極活物質に $\text{LiCoO}_2$ 、負極活物質に $\text{LiAl}$ を用いた。正極は $\text{LiCoO}_2$ , Ketjen Black,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス粉末をエタノール中で混合させて混合電極ペーストを作成し、これを $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスペレットに塗布し $250^\circ\text{C}$ , 1hの熱処理を行うことで作製した。負極は真空蒸着を用いて数 $\mu\text{m}$ の厚さで蒸着した。

ガラスの結晶化の解析にTG-DTA、結晶化ガラスのキャラクタリゼーションにXRD, SEMを用いた。電気化学測定は二端子法で行い、交流インピーダンス法による導電率測定や充放電特性の検討を行った。測定装置図を図2に示す。

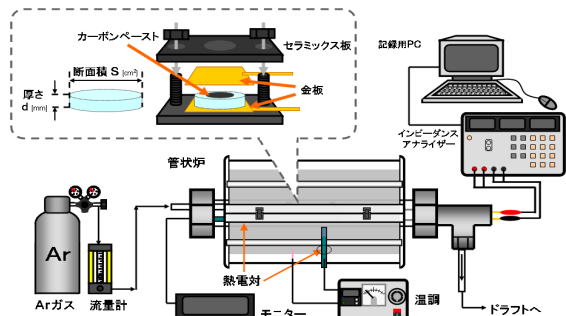


図2 導電率測定装置模式図

### 3. 結果および考察

#### 3.1 ガラスおよびガラスセラミックスのキャラクタリゼーション

合成したガラスの結晶化温度および導電率を測定した。

図 3 には $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスのTG-DTA測定結果を示す。約 $320^\circ\text{C}$ でのガラス転移、 $450^\circ\text{C}$ 前後での結晶化の進行を観測した。重量変化は観測されなかった。なお、XRD測定より、熱処理前のアモルファス、熱処理後のガラスの結晶化による $\text{LiPO}_3$ の単相での生成を確認している。

図 4 には $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの導電率の昇温・降温過程における温度依存性を示す。昇温過程において観測したガラス転移点付近での導電率の特異な上昇はガラスの過冷却液体化によるものと考えられる。一方、結晶化温度付近では導電率の急激な減少を観測した。これは、導電率の低い $\text{LiPO}_3$ 結晶相の過度な生成によるものと考えられる。 $\text{LiPO}_3$ への結晶化が完全に進行している降温過程では導電率は昇温過程と比較して低い値を示した。

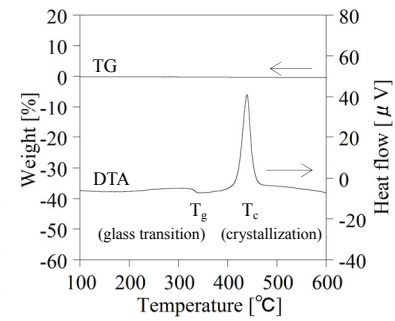


図 3 TG-DTA 測定結果

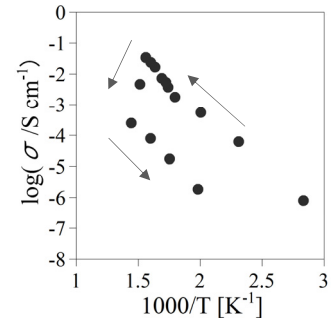


図 4 導電率の温度依存性

#### 3.2 ガラスの結晶化とイオン伝導特性

##### 3.2.1 結晶化とイオン伝導の同時測定手法の開発 (DTA-Impedance同時測定)

3.1 で示したように、結晶化は分単位で速やかに進行する。このため測定温度毎に 2 分程度かかる交流インピーダンス測定では結晶化によるイオン伝導の変化をリアルタイムで観測することができない。そこで TG-DTA 装置内部で DTA測定と交流インピーダンス測定の同時測定が可能な装置の設計開発を行い、結晶化と導電率の変化の同時観察を行った。

図 5 にはDTA測定と一定周波数( $10^6$  Hz)での交流インピーダンス測定の同時測定結果を示す。ここでは  $10^6$  Hzでの抵抗値の実数成分を電解質抵抗として導電率を算出している。DTAの発熱ピークに伴い導電率の顕著な変化を観測したことから、本測定手法が導電率と結晶化の同時観測に有効であることが示された。一方、結晶化に伴う導電率の上昇は観測されなかった。温度の上昇に伴ってアレニウス型の依存性を示して上昇する $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの導電率は結晶化に伴い減少し、結晶化が完全に進行すると導電率は再び上昇する傾向を示した。

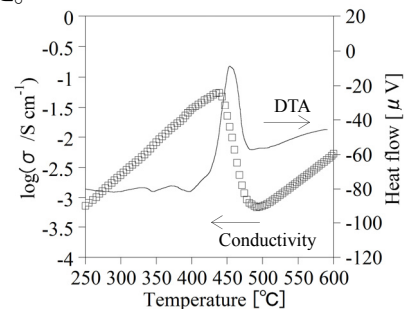


図 5 DTA と導電率の同時測定 ( $10 \text{ K min}^{-1}$ )

##### 3.2.2 結晶化の解析

3.2.1 で観測した導電率の減少を説明するためにDTA測定およびSEM観察による結晶化の解析を行った。DTA測定から算出した結晶化率の昇温速度依存性からJMAモデル<sup>[2]</sup>を用いて解析を行った結果、結晶化の 3 次元的な進行が示唆された。一方、図 6 には結晶化率が約10%のガラスセラミックスの断面SEM観察結果を示す。試料表面からの結晶化の進行が確認されたことから、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの結晶化は表面結晶化と内部結晶化が並列して進行することが示された。

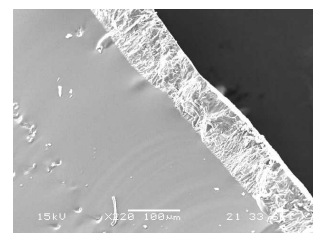


図 6 ガラスセラミックス断面のSEM観察

### 3.2.3 表面結晶化と内部結晶化の並列モデルを用いた結晶化とイオン伝導特性の解析

図5におけるガラスの結晶化とイオン伝導特性の関係を理解するために、表面結晶化と内部結晶化の並列モデルを用いたイオン伝導度のモデル計算を行った。図7には並列結晶化モデルの模式図を示す。ガラスの結晶化は図1に示したように結晶核生成とその成長で表現可能である。ここでは単純化のため、結晶核数は結晶成長過程において一定であるとした。結晶粒径、結晶化率は表面結晶化および内部結晶化で以下のように示すことができる<sup>[3]</sup>。

$$r_{3D} = \int_0^t U(T) dt = \frac{U_{3D,0}}{\alpha} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_{3D,c}}{RT}\right) dT \quad (2)$$

$$x_{3D} = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3} \pi N r^3\right) \quad (3)$$

$$r_{1D} = \int_0^t U(T) dt = \frac{U_{1D,0}}{\alpha} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_{1D,c}}{RT}\right) dT \quad (4)$$

$$x_{1D} = 2r_{1D} / d \quad (5)$$

ここで  $N, r, x, d, U, E$  はそれぞれ結晶核数、結晶粒径、結晶化率、試料厚さ、結晶成長速度、結晶核生成速度、活性化エネルギーである。ガラス結晶界面での高イオン伝導相の形成を仮定すると、それぞれの結晶化領域の導電率  $\sigma_{1D}$ ,  $\sigma_{3D}$  および全体での導電率  $\sigma_{total}$  は以下のようにあらわされる。

$$\sigma_{1D} = \sigma_{LiPO_3} \quad (6)$$

$$\sigma_{3D} = f(x_{3D}, r_{3D}, \sigma_{LiPO_3}, \sigma_{glass}, \sigma_i, d_i) \quad (7)$$

$$\sigma_{total} = \frac{d\sigma_{3D}\sigma_{1D}}{2r_1\sigma_{3D} + (d - 2r_1)\sigma_{1D}} \quad (8)$$

ここで  $\sigma_{LiPO_3}$ ,  $\sigma_{glass}$ ,  $\sigma_i$ ,  $d_i$  はそれぞれ  $LiPO_3$ 、 $Li_2O-P_2O_5$  glass、高イオン伝導界面の導電率、界面の厚みである。(7)式には3.2.4で説明する有効媒質理論を用いた。図8には、実験結果へのフィッティングを行った結果を示す。並列モデルにより結晶化に伴う導電率の減少の再現が可能であったことから、表面結晶化が進行することで内部の高イオン伝導領域は陽に現れないことがモデル計算から示された。このため、3.2.4に記す内部結晶化領域の直接の導電率測定を行った。

### 3.2.4 ガラス-結晶複合体の導電率の結晶化率依存性と有効媒質理論による解析

表面結晶化領域の影響を除去するために、研磨による表面結晶化層の除去を行ったガラス結晶複合体の導電率測定を行い、式(9)~(13)で表される有効媒質理論(E.M.T.)<sup>[4]</sup>を用いてフィッティングを行った結果を図9に示す。

$$\sigma_c = \sigma_i \frac{2\sigma_i + \sigma_{LiPO_3} + 2Y(\sigma_{LiPO_3} - \sigma_i)}{2\sigma_i + \sigma_{LiPO_3} - Y(\sigma_{LiPO_3} - \sigma_i)} \quad (9)$$

$$(1 - v_c) \frac{\sigma_m - \sigma_0^a}{\sigma_0^a + (1/p_c - 1)\sigma_m} + v_c \frac{\sigma_m - \sigma_0^a}{\sigma_0^a + (1/p_c - 1)\sigma_m} = 0 \quad (10)$$

$$\sigma_c^a = \frac{2\sigma_c v_c}{(3 - v_c)} \quad (11) \quad \sigma_0^a = \frac{2\sigma_0(1 - v_c)}{(2 + v_c)} \quad (12) \quad Y = \left(1 + \frac{d_i}{R}\right)^{-3} \quad (13)$$

パラメータを表1に示す。界面における高イオン伝導相の形成を仮定することで導電率の上昇及び減少の説明が可能であり、ガラス-結晶界面における高イオン伝導相の形成および界面における約3倍の導電率の上昇が示唆された。

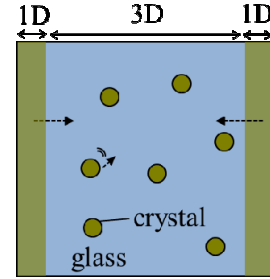


図7 表面結晶化と内部結晶化の並列結晶化モデル

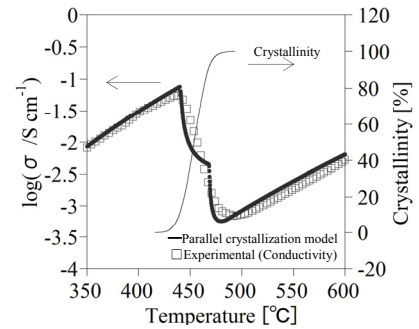


図8 結晶化率と導電率

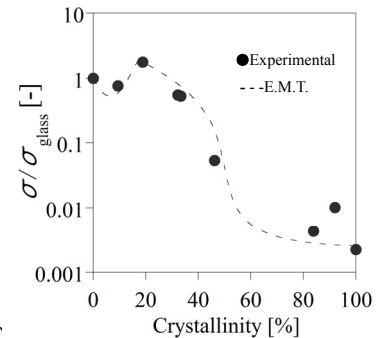


図9 有効媒質理論を用いた導電率と結晶化率の解析

### 3.3 全固体二次電池において固体電解質が電池性能に与える影響の評価

#### 3.3.1 全固体二次電池の特性評価

Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを用いて作成した全固体電池の充放電測定結果を図 10 に示す。約 3 V の起電力を観測し、また、充放電電流密度の上昇に伴う過電圧の増大を観測した。過電圧に関する評価を行うために充電反応を進行させながら交流インピーダンス測定を行った。結果を図 11 に示す。電解質抵抗は充放電前の Cole-Cole plot における軸との交点であり、それ以降は拡散を反映していると考えられる。一方、充電反応時には大きな円弧が観測された。この円弧は分極の増大に伴い減少する傾向がみられたことから電極反応に関する過電圧であると考えられる。

#### 3.3.2 全固体二次電池において電解質物性が電池性能に与える影響のモデル計算

固体電解質のイオン伝導度が全固体型二次電池性能に与える影響を評価するために各過電圧についてのモデル計算<sup>[5]</sup>を実験結果にフィッティングすることで全固体電池における物性パラメータを算出し、これを用いて電池性能の導電率依存性を算出した。以下に示す式(13-17)を用いて解析を行った結果を図 12 に示す。パラメータを表 2 に示す。

$$\eta_{act} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{i}{2i_0} \right), \quad (13) \quad i = i_0 \left( \exp \left( \frac{\alpha F \eta_{act}}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{(1-\alpha) F \eta_{act}}{RT} \right) \right) \quad (14)$$

$$\eta_{diffusion} = E(a^s) - E^{eq}_{LiCoO_2}(\bar{a}) \quad (15) \quad a^s = \bar{a} - \frac{i}{2FD_{Li}} L_{electrode} \quad (16)$$

$$\eta_{electrolyte} = \frac{L_{electrolyte}}{\sigma} i \quad (17)$$

図 12 に示すように、導電率の上昇に伴い電解質による抵抗過電圧は大幅に減少することで充放電効率が上昇することから、ガラス電解質の複合化による導電率の上昇が全固体二次電池の電池性能の向上に大きく寄与する可能性が示された。

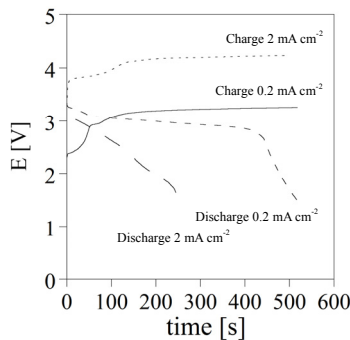


図 10 全固体電池の充放電特性

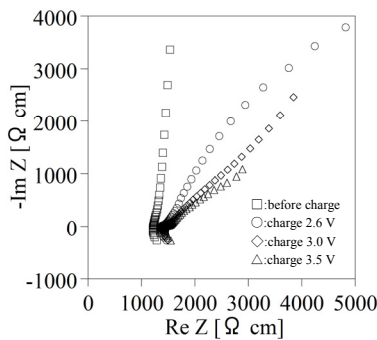


図 11 充電時 Cole-Cole plot

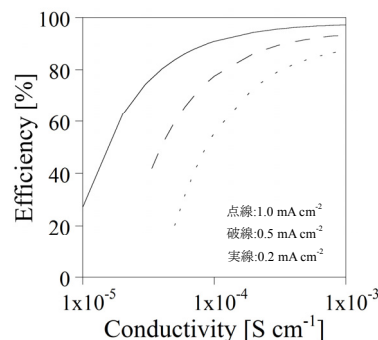


図 12 導電率と充放電効率

表 1

$d$ [nm]	$R$ [nm]	$\sigma_l$ [S cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma_p$ [S cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma_g$ [S cm <sup>-1</sup> ]
40	50	$1.5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-4}$

表 2

$D_{Li}$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$i_0$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$L_{electrolyte}$ [m]	$L_{electrode}$ [m]
$1 \times 10^{-14}$	0.1	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-6}$

**4. 結言** ガラスの結晶化に伴うイオン伝導特性の変化を、結晶化とイオン伝導度の同時測定が可能手法を開発して表面結晶化と内部結晶化の並列モデルを立てることで評価した。本測定手法は表面結晶化の生じないガラス電解質でより有効であると考えられる。さらに、内部結晶化領域の導電率測定を行い有効媒質理論を用いた解析を行うことで複合化による導電率上昇の可能性を示した。全固体二次電池を作製して充放電特性とモデル計算を行うことでガラス電解質の複合化による導電率の上昇が電池性能の向上に寄与することが示された。

<参考文献> [1] B. Roling et al., *Z. Phys. Chem.*, **219** (2005) 23. [2] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103. [3] K. Matsusita et al., *J. Non-Crystal. Solids*, **19** (1984) 291. [4] C.-W. Nan et al., *Mater. Sci. Eng.*, **B10** (1991) 99. [5] D. Danilov et al., *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A215.