# 博士論文

# 誘電体界面の導入による リチウムイオン二次電池の高出力化

# 2019年3月

# 吉川 祐未

岡山大学大学院 自然科学研究科

# 目次

第1章	緕	音	5
1.1.	研究	『背景	5
1.1.	1.	電気自動車	6
1.1.2	2.	車載用二次電池	6
1.1.	3.	リチウムイオン電池	7
1.1.4	4.	充放電時の正極における素反応	8
1.1.:	5.	人工固体電解質界面	8
1.1.0	6.	強誘電体 BaTiO3	10
1.1.7	7.	誘電体人工 SEI による高出力化モデル	11
1.2.	研究	6目的	12
1.3.	本諸	文の構成	13
第2章	В	aTiO <sub>3</sub> -LiCoO <sub>2</sub> 複合正極における出力特性	27
2.1.	緒言		27
2.2.	出力	]特性における熱処理温度依存性	28
2.2.	1.	熱処理温度条件	28
2.2.2	2.	複合正極の特性評価	28
2.2.3	3.	熱処理温度と出力特性の相関性	30
2.3.	出力	]特性における BT 添加量依存性	33
2.3.	1.	BT 添加量条件	33
2.3.2	2.	複合正極の特性評価	33
2.3.	3.	BT 添加量と出力特性の相関性	34
2.4.	結言	â	36
第3章	日	」力特性改善メカニズムの解明	59
3.1.	緒言	â	59
3.2.	電池	也充放電中インピーダンス測定	59
3.2.	1.	目的	59
3.2.2	2.	インピーンダンス測定手順	59
3.2.3	3.	電池充放電中インピーダンス	60
3.2.4	4.	高レート容量とセル抵抗の相関	61
3.3.	電池	也充放電中 XAFS 測定	71
3.3.	1.	目的	71
3.3.2	2.	ラミネートセルの作製	71
3.3.	3.	電池充放電前における XANES 測定	73
3.3.4	4.	時分割 DXAFS 測定	73

3.4. 霍	主他 ex-situ XRD	
3.4.1.	目的	
3.4.2.	各電位窓における XRD 測定	
3.5. Pl	LD により作製した二次元積層正極膜における出力特性	
3.5.1.	目的	
3.5.2.	PLD 法によるナノ積層正極膜の成膜	
3.5.3.	ナノ積層正極膜の特性評価	
3.5.4.	積層正極膜における出力特性	
3.6. 有	「限要素法を用いた電流密度計算	105
3.6.1.	目的	105
3.6.2.	計算モデルのパラメータ	
3.6.3.	電流密度分布における比誘電率の効果	105
3.7. =	E相界面密度が出力特性に与える影響	109
3.7.1.	目的	109
3.7.2.	MOD による複合正極の作製	109
3.7.3.	複合正極の特性評価	110
3.7.4.	出力特性における三相界面密度の効果	110
3.8. Pl	LD による BT ナノ粒子の担持	118
3.8.1.	目的	118
3.8.2.	正極シートの作製と PLD による BT 修飾	118
3.8.3.	BT 担持した LC 正極シートの特性評価	119
3.8.4.	出力特性における三相界面密度の効果	119
3.9. 改	x 良 PLD による粉末活物質への BT 担持	
3.9.1.	目的	
3.9.2.	改良 PLD による粉末活物質への BT 担持	
3.9.3.	複合活物質における特性評価	128
3.9.4.	BT 担持量と出力特性の相関性	129
3.10.	結言	
第4章	誘電率温度依存性を利用した低温出力特性の改善	
4.1. 緒	音	
4.2. B	ST 系誘電体界面の検討	
4.2.1.	本節の目的	
4.2.2.	BST-LC 複合正極の作製	
4.2.3.	複合正極における特性評価	149
4.2.4.	BST-LC 複合正極の出力特性	
4.3. 誘	5電率と出力特性の相関性	

4.3.	1. 本節の目的	157
4.3.	2. BST ナノ粒子の合成	157
4.3.	<ol> <li>合成したナノ粒子の誘電率評価</li> </ol>	157
4.3.	4. 誘電体界面の比誘電率と低温出力特性の相関	161
4.4.	結言	162
第5章	ALD による Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 極薄膜の作製と出力改善	165
5.1.	緒言	165
5.2.	ALD による活物質への Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 極薄層の形成	166
5.3.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 人工 SEI の特性評価	166
5.4.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LC における出力特性	167
5.5.	結言	169
第6章	結言	
6.1.	業績一覧	
6.2.	謝辞	186

#### 第1章 緒言

## 1.1. 研究背景

近年、地球温暖化に対する対策として二酸化炭素排出削減することにより環境への負荷 を低下させることが世界的に求められている[1]. その際に①再生可能なエネルギーを効率 的に使うこと、②自然エネルギーをいかに有効に私たちの暮らしに取り入れることは重大 な課題である[2]. これらの課題解決策の一つとして電気エネルギーを化学エネルギーとし て蓄電し、化学エネルギーを電気エネルギーとして利用できる二次電池に期待が集まって いる[3]. すでに実用化され一般的に用いられている二次電池としては、鉛蓄電池やニッケ ルカドミウム電池,そしてニッケル水素電池,リチウムイオン電池(Lithium Ion Battery, LIB) がある[3-5]. 特に LIB は二次電池の中でもトップレベルの高エネルギー密度を誇ることか ら、従来の携帯電話以上の電気エネルギーを必要とするスマートフォン、タブレット、ノー ト PC 等の小型通信電子機器における電源として普及している.また LIB は充放電時のエネ ルギー効率も高く、電気エネルギーを蓄える上でも優れた性能を有する. そのため近年では 小型機器のみならずハイブリット自動車(HEV)・電気自動車(EV)の車載用バッテリーとして 利用されている.HEV/EV は従来のガソリン車の課題であった排気ガスによる大気汚染や、 限られた資源である石油の枯渇化問題を解決するなどの環境への負荷低減効果が期待され ている. しかし現状の HEV/EV 用車載用二次電池ではガソリン車と比較して航続距離が短 く,一度の充電時間もガソリン補給時間と比べて長い点などにより普及率は今一つである. HEV/EV における航続距離や発進加速性能は車載用二次電池の性能に左右される.現在実用 化されている二次電池およびキャパシタは、エネルギー密度(電池容量)と出力密度(急速 充放電特性)はトレードオフの関係にある.つまり電池を低速充放電したときは電池容量が 増大するものの、逆に電池を急速充放電した際には電池の内部抵抗により電池容量は低下 してしまう.この課題を解決するには、高エネルギー密度と高出力密度を兼ね備えた単独利 用可能な次世代型車載用二次電池の開発が求められている[3-5]. 実際に国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から 2013 年に発表されたロードマップにお いて「2020 年までにエネルギー密度 200Wh/kg,出力密度 2500W/kg という高エネルギー密 度と高出力密度を兼ね備えた次世代型二次電池」が目標として掲げられているほどだ. 以上 より、今後環境への負荷低減及び日本の持続的発展の達成には高エネルギー密度と高出力 密度を兼ね備えた次世代型二次電池の開発が急務である. そこで本研究では EV 用バッテリ ーとしてすでに採用されている LIB に着目した. LIB の特長である高エネルギー密度を損 なうことなく高出力化を達成し、その高出力化メカニズムを解明することとした.

## 1.1.1. 電気自動車

現在電気自動車には、ハイブリッド自動車(HEV)とピュアー電気自動車(EV)、そしてその 中間に当たるプラグインハイブリッド自動車(PHEV)が存在する.これらはエネルギー問題 や地球温暖化などの環境問題への解決策として注目されている。内燃機関で駆動するガソ リン車は、燃料が内燃機関を通し運動エネルギーとして使われるのは全体の 6 割という低 効率である. さらに自動車が減速及び停止したときに運動エネルギーはブレーキパッドと タイヤの摩擦熱により0になる、つまり最終的に全て熱エネルギーとして大気中に廃棄し ていることになる. 一方電気自動車では, 電気エネルギーをモーターにより運動エネルギー に変換する際に一部が熱エネルギーとして大気中に放出されるものの、内燃機関の変換効 率よりも高効率であるためあまり問題にはならない.しかしガソリン車と大きく異なる点 として自動車を減速及び停止する際に磁石の力で車軸の回転を停止させることにより電磁 誘導の原理で発電が可能であるということだ.この電池を二次電池に充電し次の走行で利 用することで、ガソリン車でブレーキによって熱エネルギーとして捨てられていたエネル ギーを回収することができる.また環境問題についてはガソリン車では排気ガスとして二 酸化炭素はもとより, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>ガスの排気が現在問題になっている. 一方で電気自動車であ れば排気ガスは全くない、さらには電池を充電する方法として自然エネルギーや原子力エ ネルギー, バイオマスエネルギーを使用できれば完全 CO2 フリーの輸送システムを生み出 せる.以上の点から現行のガソリン車が抱える問題を電気自動車によって解決することが 可能である利点や再生持続可能な社会実現の一翼を担う乗り物として期待されている[6].

## 1.1.2. 車載用二次電池

図 1.1 に現在用いられている車載用二次電池を示す.車載用二次電池に求められる性能と して①エネルギー密度が高い,②出力密度が大きい,がありそれぞれ電気自動車用に言い換 えると①は定速度での航続時間,②は瞬発力(発信加速性,急速充放電)を示している.図 1.1 より車載用二次電池にはエネルギー密度(定速度での航続時間)と出力密度(発進加速性・ 急速充放電つまり瞬発力)の間にトレードオフの関係がある.そのためエネルギー密度が高 いものを主電源,出力密度が高いものをバックアップ,アシストとして組み合わせて利用す る,もしくは出力密度が高い単独電池を大量に積むことでどうにか自動車として使えるエ ネルギー密度を満たすようにして利用している.

本研究では、車載用二次電池の中でも実用段階まで進んでいるリチウムイオン二次電池 (LIB) に着目した. LIB は車載用二次電池の中でもエネルギー密度と出力密度のバランス が良いことが特長である. しかし、LIB を単独車載用二次電池として用いるには出力密度 が低く単独で用いるにはまだまだ課題が多い. そのため、現時点では主電源に LIB、バッ クアップに電解コンデンサや電気二重層キャパシタ(EDLC)を用いることが多い. しかし、 車に電池を複数個積むと車両重量が重くなり燃費が悪くなってしまう. またキャパシタで はその反応経路から出力密度が高いもののエネルギー密度を向上させるのは非常に難し い.一方,LIBの出力密度向上は世界的に盛んに行われており,結果も出ていることから 期待できると考えている.そのため,LIB単独で車載用二次電池として用いるためにLIB の出力特性を向上させることが求められている.

# 1.1.3. リチウムイオン電池

リチウムイオン二次電池(Lithium-ion rechargeable battery, LIB)の代表的な正極である LiCoO<sub>2</sub> (LC)は 1979 年, Goodenough, 水島らによってα-NaFeO<sub>2</sub> 構造を持つ新規酸化物正 極材料として発見された[7]. LC の構造は酸素が六方最密充填した隙間に Co と Li が配置さ れた構造である. さらに Co が存在する面と Li が存在する面が分離しており, それらが交 互に積層された構造である[8](図 1.2). この化合物は酸化させると Co<sup>3+</sup>が Co<sup>4+</sup>になり電気的 中和のため Li イオンが脱離するという特長を持つ. さらにこの反応は可逆反応である. LIB はこの LC 特有の可逆反応の応用先として見出されたことから始まる. すでに 1974 年から 1976 年にかけてベーゼンハルトらにより黒鉛内の Li イオンの可逆的な挿入/脱離反応が発 見されており、LIBの負極として黒鉛炭素質が使えることが判明していた. [9-14]. そこで 常温作動型の LIB として正極に層間化合物である LC, 電解液には有機溶媒, 負極には黒鉛 炭素質層間化合物が利用することで LIB の実用化に成功した [15-18]. 図 1.3 に LIB の反 応経路を示す.この反応経路は LIB が高エネルギー密度,つまり電池の重量当たりの電気 量が多い一因となっている. なぜなら LIB において電解質は理論的には無限少量で電池を 構成できるため, 電池重量が軽く設計することができるからだ. 一方, 例えば鉛蓄電池では, 電解質に用いる硫酸内の硫酸イオンが電極反応に関与しているため充放電時に濃度変化が 存在する.つまり電解質も活物質として扱わなければならずより多くの電解質を必要とす るため電池重量が重くなってしまい重量当たりのエネルギー密度が低下する要因となる. つまり電解質を無限少量で電池作製できる LIB は鉛電池のような電池に比べ反応形態から すでに高エネルギー密度を満たす電池であると言える[5].

LIB が高エネルギー密度を持つもう 1 つの要因は電池の作動電圧が他電池と比べ非常に 大きい電圧を有していることだ. LIB は水溶液よりも分解電圧が高い有機溶媒(表 1.1)を用 いているため約 4V の放電電圧にも耐えうる. しかし鉛電池のような電解液が水溶液である 電池の放電電圧は 2V 程度が限界である. そしてエネルギー密度(Wh/kg)は単位から見ても 明らかであるように W=V×A, つまり電圧と比例関係にある. これは LIB が水溶液を電解 液に用いた電池と比べ少なくとも約 2 倍のエネルギー密度を有していることを示す. 以上 より LIB は現存する二次電池の中で最高のエネルギー密度を持つ電池であることを説明し た[19]. 実際にその特徴を生かしスマートフォンやタブレット, ノート PC などの小型電池 通信機器広く利用されている. そして更なる使い道として LIB を車載用二次電池として活 用されるようになった. しかし, すでに車載用二次電池の項で説明したように LIB 単独で は出力密度, つまり急速充放電特性にまだ課題がある. そこで本研究では LIB の急速充放 電特性向上のため正極反応の素反応に着目した.

## 1.1.4. 充放電時の正極における素反応

充放電時の正極における素反応一覧を図 1.4 に示す[20-21]. 例えば放電時, 負極側から 電解質と溶媒和を形成した Li イオンが正極まで拡散する(①電解液拡散). 次に Li イオンが 正極活物質に挿入するために脱溶媒和し(②脱溶媒和), Liイオンの正電荷と脱溶媒和した 電解質側のイオンの負電荷により電気二重層が形成される.そして正極表面に吸着する(③ 固体表面吸着). このとき正極表面に固体電解質界面がすでに存在する場合はLiイオンが 固体電解質界面中の拡散する(④固体電解質界面中の拡散). その後,正極表面にたどり着 いた Li イオンは活物質の挿入位置まで表面移動する(⑤表面移動). その後 Li イオンは活物 質へ挿入される(⑥活物質表面インターカレーション).最終的に挿入した Li イオンは活物 質中を拡散する(⑦活物質バルク拡散). これら7つの素反応のうち②脱溶媒和~⑥活物質 表面インターカレーションの反応抵抗はインピーダンス測定において非常に時定数が近い ことから切り分けが困難である.そのためまとめて電荷移動抵抗(Rei)と呼ばれている. Ret は急速充放電特性低下に関わる界面電荷移動における律速抵抗になる.特に②脱溶媒和, ④固体電解質界面中の拡散、⑥活物質表面インターカレーションの3反応が律速抵抗にな ることが知られている.実際に Ret 内の抵抗について、LixLa13NbO3の充放電反応抵抗を insitu 電気化学的インピーダンス測定を行い解明した中山らによると図 1.5 (a)のような結果 になった. 40~100Ωに存在するナイキスト半円は2つの半円が重なっているような半円 になり,やはり R<sub>et</sub>内の反応抵抗の時定数が近いことが確認できた.この半円において Semicircle 1 が  $R_{\rm et}$ の中でも時定数が①電解液拡散に近い②脱溶媒和であり、Semicircle 2 が R<sub>et</sub>の中でも比較的時定数が遅く高抵抗である⑥活物質表面インターカレーションだと中山 らは判断した.そしてこの結果から判明した Li<sub>x</sub>La<sub>1/3</sub>NbO<sub>3</sub>における Li イオン挿入反応機構 を図 1.5 (b)に示した. この図より正極(固体)/電解液(液体)界面の Li イオン挿入脱離反応機 構が明らかになり、出力特性向上において非常に重要な手がかりになっている.

#### 1.1.5. 人工固体電解質界面

現在のLIBの正極活物質のベンチマークであるコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>, LC)には セル内抵抗を増大させる要因が主に2点存在する.1つ目は充放電時の副生成物であるLiF, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>, ROCO<sub>2</sub>Li などが厚さ約 5nm ほどの固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)を形成することだ[22, 37-58]. 活物質全体が SEI に覆われてしまうと活物質と電解液の 接触界面が存在しなくなるためこれ以上の反応は起こらず活物質は保護されるものの, SEI の生成により *R*<sub>et</sub>が増大してしまう. 2つ目は充放電の繰り返しにより電解液中に Co が溶 出し,電解液の粘度が上昇し電解液抵抗が増大する点である[22, 37-58]. これら 2 点の反応 は低速充放電中には律速抵抗がバルク拡散抵抗になるためあまり影響はないが,急速充放 電中には特に *R*<sub>et</sub>が律速抵抗となることから大きく出力密度が低下する[37-58]. 実際に未処 理の LC を正極活物質として用いて作製した電池において低速放電時(低レート, 0.1C)から 超急速放電時(超高レート, 100C)まで5サイクルごとに出力特性を評価した結果を図 1.6 に 示す. 0.1C では 180mAh/g の容量が出ていたにもかかわらず 50C, 100C ではほぼ 0mAh/g と 容量が出ないことが確認できる. さらに 100C 後に再度 2 サイクルのみ 0.1C で出力特性の 評価を行ったところ,容量が 180mAh/g と初期容量同様であることから高レートにて電池自 体が壊れたため出力特性が出なかったというわけではない. つまりセル内抵抗の律速抵抗 が低レートでは活物質バルク内拡散抵抗だけであったのに対し,高レートでは活物質バル ク拡散抵抗だけでなく *R*<sub>ct</sub> も律速抵抗になったため出力抵抗が低下し図 1.6 に示した結果に なったと考えられる.

この現象を解決するための手段として大きく2つ存在する.1つ目としては正極活物質 粒子サイズをナノスケールまで小さくさせることでバルク内の Li イオンの拡散距離を低減 させる方法である[23-36]. しかしこの方法は無限に正極活物質が小さくすることは不可能 であるため限界が見えている.そこで現在注目されているもう1つの方法として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や ZrO2などの剛直かつ充放電時の反応に対し不活性な酸化物材料を正極活物質上に極薄にコ ーティングする方法がある[37-58]. この方法は人工 SEI による高出力化として広く知られ ている.具体的には、正極活物質粒子表面に化学的に安定な材料をアモルファス状態で担 持させる.これにより活物質と電解液が直接接触しなくなることから,充放電反応時の副 反応として生成される自然生成 SEI や Co の電解液への溶出を阻止できる、そのため、セ ル内反応抵抗の増大を防ぐことができ、出力特性が改善できる. Scott らによると、LC 表 面に ALD (Atomic Layer Deposition, 原子層堆積) 法を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を厚さ 2Å程度コーテ ィングした Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極を作製した.この複合正極を用いて 7.8C という急速充放 電時に高い出力容量保持率(75%対初期容量)があった[45](図 1.7). この結果より,活 物質への極薄酸化物被膜,つまり人工 SEI が電池の出力特性を改善することが判明した. これまでに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[45,46,48,49]以外にも ZrO<sub>2</sub>[47, 50, 51, 56], TiO<sub>2</sub>[52-55], NiO<sub>2</sub>[57, 58]など の単純酸化物が人工 SEI としてよく用いられている[37-58]. これらの物質は充放電中に反 応せず、なおかつ剛直であるという性質から Li イオンが脱離する際に活物質内に生じる変 形を抑える働きも存在する.しかし、いくらアモルファス状態の極薄被膜といえども酸化 物をコーティングした分だけ Li イオンの挿入/脱離は阻害つまり SEI 内の拡散抵抗は存在 してしまう.そこで本研究では SEI 内の拡散抵抗低減ではなく, Ret のその他の成分,特に Retへの寄与が大きい脱溶媒和抵抗を低減できるような人工 SEI が導入できないかと考え た.

#### 1.1.6. 強誘電体 BaTiO<sub>3</sub>

前項までに「人工 SEI の厚さを薄くすることで Ret 内の人工 SEI 中の拡散抵抗低減によ る高出力化」について示した.一方本研究では他の Rat成分を低減することで高出力化を 目指すため、人工 SEI 材料の誘電率に着目し出発材料として強誘電体材料を用いることと した. 強誘電体とは外部電場で反転可能な自発分極を持つ物質群である. また強誘電体は 自発分極を持たない常誘電相から強誘電相への構造相転移(強誘電性相転移)に付随して巨 大誘電率を示す、これらの性質を利用して、アクチュエータやキャパシタ、センサ、光学 素子として広く応用されている.このような特徴を持つ強誘電体材料の中でも代表的な材 料であるチタン酸バリウム BaTiO<sub>3</sub>(BT)を出発材料として選出した.BT は強誘電体材料 の中でも非常に高い誘電率を持ち、通常はコンデンサ材料などの電子部品材料として用い られる. この材料は 1942 年にアメリカ合衆国の Wainer と Salomon [59], 1944 年 1 月 31 日 に日本の小川建男と和久茂[60],同年11月6日にソビエト連邦の Vul と Goldman[61]によ って全て独立してほぼ同時期に発見された.結晶構造としては図 1.8 に示すようなペロブ スカイト型構造を持つ酸化物強誘電体である. BT は頂点共有した BO<sub>6</sub>酸素八面体の三次 元ネットワークの空隙にAサイト原子が充填された構造を持ち、Aサイト及びBサイトの 陽イオンの種類に応じて、極めて多様な構造相転移を示す. BT は-80℃までは三方晶系 (R3m), -80℃から 5℃までは斜方晶系(Bmm2), 5℃から 130℃までは正方晶系(P4mm), 120℃以上では立方晶系(Pm3m)の複雑な逐次相転移を示す. この中でも室温時の結晶構造 つまり正方晶系において非常に高い誘電率を持つ.これは単位格子の中心に存在する Ti<sup>4+</sup> が中心からわずかにずれていることに由来する. そのため 120℃以上で立方晶系へ相転移 したときは、Ti<sup>4+</sup>がちょうど中心に位置するようになるため、強誘電性を示さず常誘電体 になる.図1.9に室温(25℃)における周波数に対するBTの複素誘電率を示す.この図にお いて BT は低周波側, つまり電池の作動する DC 電界下において 2000~3000 と非常に高い 誘電率を有する.この高誘電率の起源は,BT が 90°ドメイン壁振動による双極子分極とソ フトモードによるイオン分極の両者によるものである (図 1.10)[62-69]. また誘電分極と比 誘電率の関係式より、比誘電率と誘電分極は比例関係にあることがわかる、本研究では高 誘電率材料が持つ誘電分極の負電荷を利用し、カチオンである Li イオンを引き寄せること で、正極界面で発生する反応を円滑化することで Rct が低減できるのではないかと期待し た.

# 1.1.7. 誘電体人工 SEI による高出力化モデル

図 1.11 に誘電体人工 SEI による高出力化モデルを示す[70,71].まず LC の表面に BT を 担持した複合正極を作製する.充放電時,正極は負極に対し常に高電位側であるため, LC に担持した BT には誘電分極が発生する.このとき誘電分極により発生した電気的双極 子モーメントは正極界面方向に負電荷,電解液界面に正電荷という方向になる.そして特 に曲率の高い活物質--誘電体--電解液の三相界面において誘電分極の負電荷が強力に作用 すると考えた.この三相界面に位置する負電荷がカチオンである Li イオンを引き寄せるこ とで,電解液から正極活物質への Li イオンの挿入/脱離反応(酸化還元反応)が円滑化,つま り *R*<sub>et</sub>が低減し高出力化できると期待している.

高出力化には BT の持つ高い誘電率が重要である.そのため,LC上に BT を誘電体人工 SEI として導入する際には,BT を結晶状態で担持する必要がある.しかし結晶状態で人工 SEI を全面被覆してしまうと,BT はLiイオン不導体であるためLiイオンの拡散経路を阻 害してしまう可能性がある.そこで島状に担持することにより,Liイオン拡散経路を阻害 する影響以上に,BT に発生する誘電分極による *R*<sub>ct</sub> 低減効果が発現されるのではないかと 期待した.

#### 1.2. 研究目的

本研究では高エネルギー密度を持つ LIB の出力密度を向上させることで、次世代型蓄電 池として利用できるのではないかと考えた. LIB の出力密度を向上させるにあたり, 本研究 では正極反応に注目した。その中でも特に急速充放電時に出力特性低下要因となる律速抵 抗の電荷移動抵抗(R<sub>et</sub>)に着目し, R<sub>et</sub>を低減することで出力特性の改善を図ることとした.代 表的な LIB の正極活物質であるコバルト酸リチウム (LiCoO2, LC) には出力特性を低下させ る主な要因が2のある.1の目として,充放電時に反応副生成物が固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)を形成し, SEI 中のLiイオン拡散抵抗が増大する点が挙げられる. 2 つ目としては充放電を繰り返し行うにつれ電解液中に Co が溶出してしまい電解液の粘度 上昇に伴い電解液抵抗が増大する点だ.いずれも正極素反応抵抗の上昇に起因する,つまり Li イオンの移動を阻害するため出力特性が低下してしまう. すでにこの問題点を解決する ための方法として、極薄酸化物被膜を人工 SEI として利用する研究が盛んにおこなわれて いる. 極薄酸化物被膜として使われる物質は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> などの剛直でなおかつ充放電反応 に対し不活性である材料である.人工 SEI によって自然生成 SEI よりも R<sub>et</sub>中の SEI による 拡散抵抗を低減することはできたが、人工 SEI は活物質としては作用しないため担持すれ ばするほど正極における活物質の割合が減少してしまう. さらに, いくら人工 SEI を極薄に 担持したところで SEI 中の拡散抵抗は SEI がある限り存在する.そこで本研究では,SEI 中 の拡散抵抗以外の R<sub>ct</sub>に含まれる反応抵抗を低減するために, 強誘電体材料 BaTiO<sub>3</sub>の高誘 電率に由来する巨大分極が応用できると期待した.

以上を踏まえ研究目的としては、次世代型二次電池に向けて正極活物質上に誘電体界面 を導入することで LIB の高出力化及び出力特性改善メカニズムの解明である.

### 1.3. 本論文の構成

本論文では以下の6章から構成されている.

第1章は序論であり、本研究の背景、位置付け並びに目的について述べている.

第2章はBaTiO<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub>複合正極作製条件の最適化について述べている.熱処理温度依存性とBT 担持量依存性の観点からそれぞれ試料合成及び電池評価を行うことで最も出力改善する試料合成条件を見出した.

第3章は出力改善におけるメカニズム解明について述べている.まず電池充放電中イン ピーダンス測定を行い、期待通り R<sub>et</sub>が低減したことを確認した.次に誘電体人工 SEI と して導入した BT の電荷吸着による Co の酸化還元反応を伴わない電気二重層容量(外因的 な容量)の存在について検証した.結果、出力特性向上が外因的な容量ではなく Co の酸 化還元反応に由来していることが判明した.続いて R<sub>et</sub>低減要因として想定される誘電体 の効果について、積層正極膜を用いたモデル化実験、有限要素法による電流密度計算の結 果から考察した.さらに MOD 法による複合正極作製及び電池評価を行い、積層正極膜実 験と計算結果から立てた仮説に合うことを確認した.そこで活物質粉末への誘電体材料担 持手法をより精密に制御できる方法に変更し、更なる特性改善へ挑戦した.

第4章は実用化の際に課題となる低温出力特性が誘電体-LC 複合正極で改善したことについて述べている.本章では新たに誘電体人工 SEI として,(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>,BST を導入した.BST は Ba/Sr 比によって誘電率極大温度が制御できる.そこで誘電体人工 SEI の誘電率に対する出力特性の温度依存性について調査を行った.

第5章は新たに発見した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>導入による出力特性改善効果について,第2章から第5 章とは異なる視点から検討した.この結果から前章までとの出力特性改善メカニズムとは 異なる原理で出力特性が向上することを見出した.

第6章では、1章から6章までに述べた実験結果について総括を行った.

参考文献

- [1] 経済産業省 資源エネルギー庁編,「平成 29 年度エネルギーに関する年次報告」(エネル ギー白書 2018),平成 29 年版, 2018.
- [2] 経済産業省 資源エネルギー庁編, 電気自動車(EV)は次世代のエネルギー構造を変える, 2017, http://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/ondankashoene/ev.html
- [3] NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室, NEDO 次世代自動 車用蓄電池技術開発 ロードマップ 2008, 平成 21 年 6 月
- [4] NEDO 燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室,「NEDO 二次電池技術開発 ロード マップ (Battery RM2010)」, 平成 22 年 5 月
- [5] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO),「NEDO 二次電池技術開 発 ロードマップ 2013 (Battery RM2013)」, 平成 25 年 8 月
- [6] 金村聖志. "自動車用リチウムイオン電池". 金村聖志編著. 日刊工業新聞社, p31-p43
- [7] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15, 783 (1980).
- [8] B. G. A. Freitas, J. M. Siqueira Jr., L. M. da Costa, G. B. Ferreira, and J. A. L. C. Resende, J. Braz, chem. Soc., 28, 2254 (2017).
- [9] J. O. Besenhard, and H. P. Fritz, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 53, 329 (1974).
- [10] J. O. Besenhard, Carbon, 14, 111 (1976).
- [11] R. Schöllhorn, R. Kuhlmann, J. O. Besenhard, Materials Research Bulletin., 11, 83 (1976).
- [12] J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, Journal of Power Sources., 1., 267 (1976–1977).
- [13] J. O. Besenhard, G. Eichinger, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 68., 1 (1976).
- [14] G. Eichinger, J. O. Besenhard, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 72., 1 (1976).
- [15] M. Zanini, S. Basu, J. E. Fischer, Carbon., 16., 211 (1978).
- [16] S. Basu, C. Zeller, P. J. Flanders, C. D. Fuerst, W. D. Johnson, J. E. Fischer, *Mater. Sci. Eng.*, 38 275 (1979).
- [17] 欧州特許 EP17400B1
- [18] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, Adv. Mater. 10, 725 (1998).
- [19] B. Dunn, H. Kamath, and J. M. Tarascon, Science, 334, 928 (2011).
- [20] M. Nakayama, K. Imaki, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M, Wakihara, J. Phys. Chem. B, 106, 6437 (2002).
- [21] M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M, Wakihara, J. Phys. Chem. B, 107, 10603 (2003).
- [22] J.-M. Tarascon and M. Armand, Nature 414, 359 (2001).
- [23] L. Simonelli, N. L. Saini, M. M. Sala, M. Okubo, I. Honma, T. Mizokawa, and G. Monaco, *Appl. Phys. Lett.* 103, 083111 (2013).
- [24] S. Y. Chung, J. T. Bloking, and Y. M. Chiang, Nat. Mater. 1, 123 (2002).
- [25] K. Zhao, M. Pharr, J. J. Vlassak, and Z. Suo, J. Appl. Phys., 108, 073517 (2010).

- [26] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, and I. Honma, J. Am. Chem. Soc., 129, 7444 (2007).
- [27] S. W. Oh, S. T. Myung, S. M. Oh, K. H. Oh, K. Amine, B. Scrosati, and Y. K. Sun, *Adv. Mater.*, 22, 4842 (2010).
- [28] A. Ritchie and W. Howard, J. Power Sources., 162, 809 (2006).
- [29] N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, Adv. Mater., 18, 2226 (2006).
- [30] K. Vediappan, Y. N. Jo, S. J. Park, H. S. Kim, and C. W. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09MB04 (2012).
- [31] E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, and H. Zhou, Nano Lett., 9, 1045 (2009).
- [32] J. Jiang, Y. Li, J. Liu, X. Huang, C. Yuan, and X. W. D. Lou, Adv Mater., 24, 5166 (2012).
- [33] F. Jiao, K. M. Shaju, and P. G. Bruce, Angew. Chem., Int. Ed., 44, 6550 (2005).
- [34] K. Amine, C. H. Chen, J. Liu, M. Hammond, A. Jansen, D. Dees, I. Bloom, D. Vissers, and G. Henriksen, J. Power Sources., 97–98, 684 (2001).
- [35] X. Zhang, P. N. Ross, R. Kostecki, F. Kong, S. Sloop, J. B. Kerr, K. Striebel, E. J. Cairns, and F. McLarnon, J. Electrochem. Soc., 148, A463 (2001).
- [36] M. Jo, Y. S. Hong, J. Choo, and J. Cho, J. Electrochem. Soc. 156, A430 (2009).
- [37] N. Liu, H. Li, Z. Wang, X. Huang, and L. Chen, Electrochem. Solid-State Lett., 9, A328 (2006).
- [38] Y. Takanashi, Y. Orikasa, M. Mogi, M. Oishi, H. Murayama, K. Sato, H. Yamashige, D. Takamatsu, T. Fujimoto, H. Tanida, H. Arai, T. Ohta, E. Matsubara, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *J. Power Sources.*, **196**, 10679 (2011).
- [39] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou and I. Honma, J. Am. Chem. Soc., 129, 74447452 (2007).
- [40] Z. S. Peng, C. R. Wan and C. Y. Jiang, J. Power Sources., 72, 215220 (1998).
- [41] J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, Chem. Mater., 12, 3788 (2000).
- [42] A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, A1 (2008).
- [43] N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, Adv. Mater., 18, 2226 (2006).
- [44] W. Hong and C. M. Cai, Electrochem. Solid-State Lett., 9, A82 (2006).
- [45] I. D. Scott, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, Y. Yan, A. C. Dillon, S. M. George, and S.-H. Lee, *Nano Lett.*, **11**, 414 (2011).
- [46] Z. Wang, L. Liu, L. Chen and X. Huang, Solid State Ionics., 148, 335342 (2002).
- [47] Y. J. Kim, J. Cho, T. J. Kim, and B. Park, J. Electrochem. Soc., 150, A1723 (2003).
- [48] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George and S.-H. Lee, J. Electrochem. Soc., 157, A75A81 (2010).
- [49] J. Cho, Y. J. Kim, T. J. Kim, and B. Park, Angew. Chem. Int. Ed., 40, 3367 (2001).
- [50] B. J. Hwang, C. Y. Chen, M. Y. Cheng, R. Santhanam and K. Ragavendran, J. Power Sources.,

195, 42554265 (2010).

- [51] Z. Chen and J. R. Dahn, Electrochem. Solid-State Lett., 5, A213 (2002).
- [52] S. Tian, L. L. Liu, Y. S. Zhu, Y. Y. Hou, C. L. Hu and Y. P. Wu, *Funct. Mater. Lett.*, 6, 1350016 (2013).
- [53] B. Chowdari, G. S. Rao and S. Chow, J. Solid State Electrochem., 6, 565567 (2002).
- [54] J. M. Zheng, J. Li, Z. R. Zhang, X. J. Guo, and Y. Yang, Solid State Ionics., 179, 1794 (2008).
- [55] T. Fang, J. G. Duh and S. R. Sheen, J. Electrochem. Soc., 152, A1701A1706 (2005).
- [56] W. Chang, J. W. Choi, J. C. Im and J. K. Lee, J. Power Sources., 195, 320326 (2010).
- [57] X. H. Huang, J. P. Tu, C. Q. Zhang, and J. Y. Xiang, Electrochem. Commun., 9, 1180 (2007).
- [58] K. Xie, Z. Lu, H. Huang, W. Lu, Y. Lai, J. Li, L. Zhou, and Y. Liu, J. Mater. Chem., 22, 5560 (2012).
- [59] E. Wainer and A. N. Salomon, Elec. Rep., 8 (1942) Titanium alloy Mfg. Co.
- [60] 小川建男, 物性論研究, 6, 1 (1947).
- [61] B. M. Vul and L. M. Goldman, C. R. USSR., 46, 139 (1945).
- [62] A. von. Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley and L. Tisza, Ind. Eng. Chem., 38, 1097 (1946).
- [63] B. Matthias and A. V. Hippel, Phys. Rev., 73, 1378 (1948).
- [64] G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, J. Appl. Phys., 58, 1619 (1985).
- [65] T. Tsurumi, J. Li, T. Hoshina, H. Kakemoto, M. Nakada, and J. Akedo, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 182905 (2007).
- [66] T. Teranishi, N. Horiuchi, T. Hoshina, H. Takeda, and T. Tsurumi, J. Ceram. Soc. Jpn., 118, 679 (2010).
- [67] T. Teranishi, T. Hoshina, H. Takeda, and T. Tsurumi, J. Appl. Phys., 105, 054111 (2009).
- [68] T. Teranishi, T. Sogabe, H. Hayashi, A. Kishimoto, and K. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 52, 09KF06 (2013).
- [69] J. Hlinka and P. Marton, Phys. Rev. B, 74, 104104 (2006).
- [70] 特許出願公開番号:第 2016-149270 号
- [71] T. Teranishi, N. Katsuji, K. Chajima, S. Yasuhara, M. Inohara, Y. Yoshikawa, S. Yasui, H. Hayashi,
   A. Kishimoto, and M. Itoh, *Adv. Mater.*, 4, 1700413-1 (2018).



図 1.1 現状の各種二次電池におけるラゴン図



図 1.2 (a) LiCoO<sub>2</sub>の岩塩層状結晶構造, (b) 八面体 CoO<sub>6</sub>の構造, (c) 積層構造 (ABCABC)



図 1.3 (a) LIB の反応模式図



図 1.3 (b) LIB の正極・負極における反応

金巾 <b>方</b> 甘	電解質 (1.0mol dm <sup>-3</sup> , 25°C)				
Hillyk -	LiPF <sub>6</sub>	LiClO <sub>4</sub>	LiBF <sub>4</sub>	$LiAsF_6$	
プロピレンカーボネート (PC)	5.8	5.6	3.4	5.7	
エチレンカーボネート (EC)/ ジメチルカーボネート (DMC)	10.7	8.4	4.9	11.1	

表 1.1 LIB に用いられる非水電解液のイオン伝導度 (mScm<sup>-1</sup>)



図 1.4 LIB における正極近傍の素反応



(b)

Outer circuit (from counter electrode)



図 1.5 (a) 3 極セルで電池充放電中インピーダンス測定を行ったときの R<sub>ct</sub>測定結果 (b) 測定結果から想定される正極近傍の素反応進行過程



図 1.6 0.1C から 100C まで 5 サイクルごとに C レートを上昇させていったときの未処 理 LC の放電容量



図 1.7 0.1C から 100C まで 5 サイクルごとに C レートを上昇させていったときの未処 理 LC の放電容量



図 1.8 強誘電体 BaTiO3のペロブスカイト型構造



図 1.9 強誘電体 BaTiO3の室温における周波数に対する誘電率依存性

(a) 双極子分極



強誘電性ドメイン・ナノ分極領域 (Polar nanoregions, PNRs)





P= 刀極, E = 電場 $\epsilon_0 = 空気の誘電率, \epsilon_r = 比誘電率$ 

図 1.10 (a) 強誘電体 BaTiO<sub>3</sub>の誘電率発現における分極の種類 (b) 誘電分極(P)と比誘電率(ε<sub>r</sub>)の関係式



図 1.11 本研究で期待している強誘電体人工 SEI に発生する誘電分極が Li イオンの挿入脱離反応の円滑化する効果の模式図

# 第2章 BaTiO<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub>複合正極における出力特性

### 2.1. 緒言

極薄酸化物人工 SEI を正極界面に導入する既存研究では,自然生成 SEI よりも極薄の酸 化物人工 SEI を均一に担持するために原子層堆積法などの原子レベルの制御ができる方法 が用いられてきた[1-14].しかし原子層堆積法には高価な装置と専用の前駆体材料,そし て真空下で行う必要がある.さらに成膜可能な材料は主に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの単純酸化物が主で あり,BaTiO<sub>3</sub> などの複合酸化物の実績はほとんどない.そこで本研究では出力特性向上に 対し SEI 内の拡散抵抗以外の *R*<sub>ct</sub>に着目した点,人工 SEI として BT を選択したことから原 子層堆積法ではなく試料作製コストが非常に安価であるゾルゲル法を採用した.

ゾルゲル法(sol-gel method)とはセラミックス原料粉末の調整法の中で液相法に分類されるものの1つである.コロイドの一種であるゾルを濃縮や重合反応によってゲル化する 手順を経るため、このように呼ばれる.この方法の工程としては金属の有機および無機化 合物(アルコキシド)の溶液をゲルとして固化し、ゲルの加熱によって酸化物を作製する. ゾルゲル法の利点としては①特別な装置を必要としない②簡便な操作かつ安価であること が挙げられる.膜厚制御・均一膜の生成が難しいという欠点はあるものの、複合正極作製 条件の最適化における初期検討としては他成膜方法よりも導入しやすい.すでにゾルゲル 法で BT を作製した論文も複数存在する[15-18].さらに LC 上に AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO をゾルゲル 法で担持することで出力特性が向上した報告もある[19-20].

複合正極作製条件の最適化は,熱処理温度依存性とBT 添加量依存性の2つ観点から行った.本研究ではBT の結晶化に伴う誘電分極の発現による出力改善を期待しているため,まずは複合正極におけるBT の結晶化温度と出力特性の相関性について調査する.次に,出力特性におけるBT 添加量の最適化を行った.このときに検討した各BT 添加量は熱処理温度依存性評価時に固定したBT の添加量の出力特性に対する影響を踏まえて決定した.

27

#### 2.2. 出力特性における熱処理温度依存性

#### 2.2.1. 熱処理温度条件

原料一覧を表 2.2.1,作製フローを図 2..1 に示す.

まず 100mL トールビーカーに LiCoO<sub>2</sub> (LC)を 5g 入れる. 撹拌子とエタノール 40mL を加 え 30 分間超音波分散させた. その後 LC 分散液をホットスターラーに乗せ撹拌させた. そ れに酢酸バリウムを酢酸 20mL に加えて加熱して溶解させた溶液を投入する. LC と酢酸バ リウム混合液をホットスターラーで 70-80℃で加熱しながら 30 分間撹拌させた. そして混 合物にテトラ-n-ブトキシチタンを 2-メトキシエタノール 20mL で溶解した溶液を加えてホ ットスターラーを用いて 70-80℃で加熱しながら 6 時間撹拌・乾燥させ黒いゲルを得た. 熱処理には卓上真空・ガス置換炉 KDF-75(株式会社デンケン)を利用し大気雰囲気で行っ た. 2℃/min で昇温させ, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃と保持温度を変えて 20 時 間保持した. その後 2℃/min で降温させた(図 2.2.2).

#### **2.2.2.** 複合正極の特性評価

目的としている BaTiO<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub> 複合正極(BT-LC 複合正極)の生成確認のため XRD 測定を 行った. XRD 測定では事前に熱処理後試料を乳鉢ですり潰して粉末にしたサンプルで測定 を行った. XRD 測定装置は自動粉末 X 線回折装置(MultiFlex, RIGAKU)を用いた. 測定条 件は 2 $\theta$ =20°~80°, サンプリング間隔 0.020°, スキャンスピード 2.00°/min である. また CuKa 線を用い,発散スリット 1.000°, 散乱スリット 1.000°, 受光スリット 0.15mm で測定した. 結果を図 2.2.3 に示した.

結果より母材 LC は PDF 番号: 50-0653(菱面体晶系, *R-3m*)に一致した. どの熱処理温度 試料においても母材 LC の分解による新たな相は見られなかった. 熱処理温度が 400℃, 500℃のとき,目的としていた BT ではなく,炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>, BC, PDF 番号:05-0378,斜 方晶系, *Pmcn*)が主成分であった. 一方 600℃以上では BT(PDF 番号:05-0626, 正方晶系, *P4mm*)が主成分であった. この結果より BC は BT になる前の中間生成物として存在してい ると考えられる. 400℃から 800℃にかけて BC のピークが徐々に喪失する一方で, BT のピ ークが高くなっていた. これは熱処理温度上昇に伴い中間生成物である BC が BT に変化し, さらに高温では BT の結晶性が向上したことによるものである. しかし正方晶系 BT の特徴 である本来 2 本隣接して出現(ピークスプリット)する, 31.49° と 31.64°, 44.85° と 45.37° のピークがそれぞれ 1 本のピークに鈍っていた. それにもかかわらずピークスプリットが 起きない立方晶系 BT とはピークが一致しなかった. 一般的に BT は, 正方晶系では強誘電 性を有しているものの立方晶系では強誘電性を失い常誘電体材料になる. 相同定のみでは 実際に担持した BT が正方晶と立方晶のどちら寄りの結晶構造であるのかが判別つかない. そこで担持 BT 粒子の結晶構造のピークが出現した 600℃~800℃熱処理試料において BT のピークから結晶構造を調査することとした. 基準ピークとして純珪素(Si)(株式会社 高純 度化学研究所)を少量添加したサンプルで XRD 測定を行った. Si のピークを基準にして補 正した BT のピークから面間隔 d を求めた. 次に XRD のデータベースに存在するミラー指 数を利用し「cellcalc」というソフトウェアを用いて BT の格子定数を算出した. このとき BT の XRD ピークが分離していないことから BT を立方晶系と仮定して求めた. 表 2.2.2 より, BT は正方晶系ではあるものの非常に立方晶系に近い結晶構造であることがわかった. この 結果から担持 BT の誘電率は一般的なセラミックスペレットが持つ 2000~3000 よりも非常 に小さくなると予想できる.

母材 LC にどのように BT が担持しているかを確認するために、走査型電子顕微鏡(SEM、 日立)により LC 粒子表面を観察した. 観察前の試料準備として、試料台に導電性素材のテ ープ(カーボンテープ)を貼りその上に試料粉末を乗せる. 次に SEM の試料室を汚染しない ためにダスターで吸着していない試料粉末を除去した. そして表面に白金ターゲットのス パッタリングを観察試料数に応じて 90~200 秒の範囲で行った. SEM 撮影時の倍率として ①母材料の粒子径の測定用・周囲に存在する複合正極活物質粒子状態観察用に 5k, ②複合 正極活物質粒子1粒子の状態観察用に 15k を採用し BT 粒子の担持状況の観察を行った.

同時に熱処理による母材改質の有無について調査するために未処理品と各熱処理温度試料について代表的な 100 点の粒径を測定し,母材 LC の平均粒子径を算出した.このとき「Image J」というソフトウェアを利用した.

図 2.2.4 (b)~(f)より,どの熱処理温度においても未処理 LC では見られない母材とは粒子 サイズが異なる粒子が存在していることが判明した.XRD の結果より 400℃,500℃では LC の表面に BC,600℃~800℃では LC 表面に BT が存在していると考えれる.存在して いる BC,BT は母材 LC 全体を均一に覆っているのではなく,複数の粒子が凝集しつつ島 状に存在していることが確認できた.また XRD より BC,BT のピークが存在していたこ とからある程度の結晶性を持つこともわかっている.既存研究では人工 SEI として担持し ている材料はアモルファス(非晶質)かつ活物質母材に極薄(~1nm)・均一に被覆しており, 今回作製した試料とはかなり担持状態が異なる.そのため既存研究による出力特性向上要 因とは異なる効果が発現すると期待できる.

熱処理による母材改質の有無について調査するために未処理品と各熱処理温度試料における母材 LC の平均粒径を算出したところ表 2.2.2 の結果になった. LC 粒子の大きさは熱処理条件を変えてもほとんど変化しないことが分かった. つまり母材 LC において熱処理 温度上昇に伴う粒成長はないことが判明した. XRD の結果より, LC の分解がなかったことを踏まえると, 800℃までの熱処理温度では母材への影響がないことが判明した.

BT 粒子が LC 表面にネッキングを伴う担持が行われているかどうかの調査は SEM では 倍率が追い付かず非常に難しい.そこで複合正極活物質のコンポジット構造を調べるため, 走査型透過電子顕微鏡にてエネルギー分散型 X 線分析(STEM-EDS)を行った. STEM-EDS は工学院大学の橋本英樹助教にご協力いただいた. EDS では Co K 殻(緑色), Ba L 殻(赤色) にて観察を行い, それらを重ねた図を図 2.2.5 に示した.

いずれの温度でも LC と担持材料の2 相分離したコンポジット構造が確認できた. XRD の結果より熱処理によって担持材料は BC から BT に変化したことが判明していることか ら,400℃,500℃において担持している材料は BC,600℃~800℃にかけて担持している のは BT だと判断できる. さらに 700℃,800℃では BT の局所的な粒成長が存在し,その 結果 LC 母材から BT 粒子の層間剥離が発生したため BT の被覆率が低下していることがわ かった.

#### 2.2.3. 熱処理温度と出力特性の相関性

まず作製した試料を用いて正極シート(塗布電極)を作製した.下地電極(集電体)を Al 箔と し,混合比率を LC-BT コンポジット粉末:導電助剤(Acetylene Black, AB):結着剤 (polyvinylidene fluoride, PVDF)=7:2:1 wt% とした.まずコンポジット粉末と AB を乳鉢 で混合した.次に *N-methyl-2-pyrrolidone* (NMP)を適量加えて,自転・公転ミキサーである あわとり練太郎(THINKY)で混合した.ペーストに PVDF を加えたのち,再度あわとり練太 郎で混合した.ペーストをアルミ箔の上に塗布後,50µm のドクターブレートを用いて薄く 延ばした.これを角形真空定温乾燥器 DP300(ヤマト科学)にて 20 分間真空乾燥を行った. 直径 15.95mm のくり抜き機で打ち抜いた.最後はロールプレスで集電体金属と電極ペース トを圧着した.以降この状態を正極シートと呼ぶ.

次に 2032 コインセルを用いて電池を作製した. 組み方は図 2.2.6 に示した. 正極シート は 1 晩真空 120℃で乾燥させたものを用いた. 電池を組む作業は Ar 雰囲気のグローブボッ クス内で行なった. 電解液として: 1mol/L LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC (3:7 v)(キシダ化学), 負極は金属 リチウム(本城金属株式会社)用いた, いわゆるハーフセルにて電池評価を行った. 電池作製 順としては,まず負極缶の上に直径 15mm にくり抜いた金属リチウムを乗せる. 次に電解 液を浸したセパレータを乗せる. その後,正極シート,スペーサー,スプリング,正極缶の 順で重ねていく. 最後に負極缶を上にしてカシメ機でしめた.

電池評価条件として電位範囲は 3.3-4.5V とした.通常の電池評価条件としては 3.3-4.2V が妥当である.一方,上限カットオフ電位を引き上げに伴い,通常よりも過酷な評価にて 行うことで,未処理品との性能の違いをより大きく観察できるのではないかと考えた.充 放電試験には Capacity レート(C レート)を用いて電流値を定めた.C レートとは出力特性 評価時に用いられる電流密度の割合である.定義として,1C=1時間で電池を満充電もし くは満放電できる電流値を示している.例えば 0.1C なら 10時間で満充放電できる電流値 であるため,1C に対して電流値が 1/10 になっている,つまり低レートである.一方,10C では 6 分で満充放電完了できるほどの電流値,つまり1Cの10倍の電流値であり高レート である.一般的に高レートになるほど,電池内部抵抗により出力特性が低下する.つまり 高レートにおいてより容量が得ることができる電池こそが出力特性が改善した電池である と言える.そこで今回の電池評価では、1C=160mA/gとし、0.1Cから5Cまで5サイクル ごとにCレートを段階的に上げることで、各レートの出力特性を比較することにした.そ の後再度0.1Cに戻し同じ条件の充放電試験を繰り返すことで計2回行った.

各熱処理温度の電池評価結果を図 2.2.7 に示す.未処理 LC における初回放電容量(0.1C, 1 サイクル目の容量)は約 188mAh/g だった. 2C の 5 サイクル目である 30 サイクルでは 78mAh/g, 5Cの5サイクル目である60サイクルでは40mAh/gであり、それぞれの初回放 電容量に対する容量保持率としては 41%, 21%であった. この結果はすでに報告されてい る同粒径でのデータと一致していた[4].一方, BT 担持品においてはどの試料も初回放電容 量が未処理 LC よりも低かった. 600-800℃では未処理 LC に対し 21%の容量減少,400℃・ 500℃では 41%の容量減少であった. 複合正極全体に対する BT の割合は約 20%であったこ とを鑑みると、600-800℃で見られた容量減少は、活物質として作用しない BT の存在によ るものである.400℃・500℃ではBTの質量分率以上に容量が減少していた.これは熱処理 温度が低温であることで BT が生成できず、さらに中間生成物かつ不純物の BC が Li イオ ンの拡散を阻害した可能性がある. 次に 5C に注目すると, 初期容量が未処理 LC よりも 20%も低いのにも関わらず, 600℃と 700℃は未処理 LC 以上の容量であった. 特に最も出 力特性が改善した 600℃焼成品では, 30 サイクル目(5C)では 122mAh/g, 60 サイクル目(5C) では 99mAh/g の容量を有し, それぞれの容量保持率は 83%, 67%であった. これは同サイ クルにおける未処理 LC の容量と比較するとそれぞれ 158%, 245%であった. 600℃焼成品 において最も特性が向上した要因としては、400℃・500℃とは異なり BT が主成分であるこ と,そして 700℃・800℃でにおいて STEM-EDS で観察された母材 LC からの BT 粒子の剥 離が 600℃ではあまり観察されなかったことによるものだと推察した. 図 2.2.8 に未処理 LC と 600℃焼成品の各 C レートの初回サイクルと最終サイクルの放電曲線を示す.初回充放 電評価では 600℃焼成品の放電過電圧は最高レートの 5C でも明らかに抑制されていた.一 方,未処理 LC では過電圧が著しく増加した.2回目の充放電評価の終了時には未処理 LC では過電圧が著しく増加したが、600℃焼成品では過電圧のわずかな増加しか観察されず、 より高い容量が得られた.過電圧は電池内部抵抗増大に伴い増加する.つまり600℃焼成品 において電池内部抵抗が抑えられていることが判明した。特に既報[1]によると出力特性向 上には, 電池内部抵抗の中でも正極活物質/電解液界面の Li イオンの拡散抵抗低減が寄与し ている.抵抗低減には母材 LC 粒子径の 1/10 以下の厚さ 0.2nm ほどの人工 SEI 担持が効果 的である[21]. 一方 600℃焼成品は既報の ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>での容量改善に匹敵するが, STEM-EDS の画像より BT の粒子径は数十 nm から数百 nm である[22]. これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合よりも Li イオンの拡散距離が長くなっている. さらに BT の強誘電性は粒子サイズが低下するにつれ て弱くなることが知られている.この研究の粒径に相当する数十 nm から数百 nm の BT 粒 子では比誘電率が数百程度まで低下する[23-24]. しかしながら、この研究でのナノサイズ BTの分極率は、最大誘電率が数十程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZrO<sub>2</sub>などの絶縁層よりも依然として大き い. そのため LC と電解液の間に存在する誘電体 BT 層に大きな界面分極が直流電界下で発

生する可能性がある. このような BT 内の誘電分極は, 電池内において正極側の方が高電位 であることから双極子モーメントの負電荷が LC 界面側に向き, そこに正に帯電した Li イ オンが引き寄せられることで Li イオンの LC へのインターカレーションを促進した可能性 がある. そのため人工 SEI として BT を担持することで, 既報で知られている人工 SEI の役 割に加えて独自の役割である誘電分極によって出力特性改善に寄与する可能性が示唆され た.

#### 2.3. 出力特性における BT 添加量依存性

#### 2.3.1. BT 添加量条件

前節にて BT-LC 複合正極において熱処理温度が 600℃のときに最も出力特性が改善する ことがわかった.一方問題点として,複合正極中に活物質として作用しない BT が存在によ り,未処理 LC に対し初期容量が低いことが挙げられる.本研究の目的として,LIB 本来の 高容量を損なうことなく出力特性を改善したい.そこでこの節では BT の添加量の最適化を 行い,未処理 LC 同等の高い初回放電容量と出力特性の劇的な改善を両立できる BT 添加量 について検討する.

作製フローを図 2.3.1 に示す. BT 添加量を LC に対し外比で 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 15mol%で添加した. 表 2.3.1 に LC5g に対する実際の BT 生成量を示す.

熱処理には卓上真空・ガス置換炉 KDF-75(株式会社デンケン)を利用し大気雰囲気で行った. 2℃/min で昇温させ 600℃・20 時間保持した. その後 2℃/min で降温させた.

#### **2.3.2.** 複合正極の特性評価

図 2.3.2 に各 BT 添加量の XRD パターンと LC の格子定数を示す. また BT の最も強いピークが出現する 31°付近を拡大した図も示す.

少なくとも BT 添加量が 1mol%以上で BT 相を確認できた. BT 添加量が 1mol%未満では, LC に対し BT が微量であったため,XRD では検出できなかったと考えられる.また,BT 添 加量が増大するにつれ,特に 5mol%以上において不純物相である BC 相が生成した.これ は,本実験で用いたゾルゲルプロセスでは,BT の濃度が高くなるにつれ分散性が悪くなっ たためだと考えられる.BT として反応しなかった Ba は不純物相として BC を形成するが, Ti 成分は特定できなかった.これはXRD の結果より,①LC と BT と BC で全ピークが同定 できた点,②TiO<sub>2</sub>などの固有のピークが存在しない点を踏まえると,Ba イオンと Ti アルコ キシド間の化学反応が不十分であったためだと考えられる.最も BT 添加量が多い 15mol% 添加試料では LC のピーク強度がその他試料と比較して著しく低かった.これは BT 添加量 増大に伴い複合活物質内の LC の質量比減少に起因している.

各 BT 添加量試料の母材 LC の格子定数と結晶子サイズ D を計算した(表 2.3.2). 母材 LC の格子定数は BT 添加量による有意な差は観察されず,未処理 LC とパラメータが一致した[25]. 一方母材 LC の結晶子サイズは BT10mol%までの添加まではほぼ未処理 LC から変 化なかったが, BT15mol%では顕著に低下した. これは BT 添加量を過剰にしすぎると母材 LC の結晶性に影響を及ぼす可能性がある.

各 BT 添加試料試料のコンポジット状態を調べるために走査型電子顕微鏡(SEM)(日立)に より,粒子を観察した. 観察前の準備として,表面に白金ターゲットを用いてスパッタリン グをした試料を,SEM を用いて像を得た. 結果を図 2.3.3 (a)-(h)に示す. BT 添加量が増大す るにつれ,LC 粒子表面におそらく BT,BC であると思われる付着物の存在量が増加した. しかし SEM の倍率では母材表面近傍の BT 粒子状態を観察するのが困難であったため,熱 処理温度依存性調査時と同様 STEM-EDS を行った.

STEM-EDS は工学院大学の橋本英樹助教にご協力いただいた(図 2.3.4.1-2). EDS マッピン グの結果より, どの BT 添加量試料においても母材と担持材料の相が分離した構造であるこ とが確認できた. BT 添加量が 0.1-0.5mol%では EDS マッピングから推定された Ba 濃度が バックグランドのものとほぼ同じであった. これは XRD 結果に対応しており,母材 LC に 対し検出されるべき BT が微小過ぎたことを示している. BT 添加量 1mol%では母材 LC 粒 子の表面に島状に BT ナノ粒子が担持していた. 担持 BT の粒子径は約 44nm ほどであった. その他 BT 添加量試料でも BT 粒子径はほぼ同様の約 50-65nm ほどであった.

図 2.3.4.1-2 より, 担持量を 0.1mol%と減少させていくと 1mol%までは LC 粒子表面に BT・BC を担持できているが, 0.5mol%・0.1mol%では十分に担持してないことが分かっ た. また, 担持量が増加するとともに LC 表面に BT が粒子として存在する割合が増加し ていた.

#### 2.3.3. BT 添加量と出力特性の相関性

出力特性に対する BT 添加量依存性を調査するために電池評価を行った. このとき BT 添加をせず 600℃で熱処理のみ行ったブランク処理品も比較のため評価した. 正極シートの作製手順・充放電評価方法は前節と同様である. 今回の充放電試験測定条件は 5 サイクルごとに電流密度を 0.1C(1C=160mA/g), 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C と徐々に増大させる階段評価を行った(図 2.3.5).

未処理 LC の初期容量は約 187mAh/g であった. LC の放電容量は 1C 以上で著しく減少し 10C・5 サイクル目(35 サイクル目)では 62mAh/g となった.容量保持率は初回容量と比べ 33%であった.この結果は前節の結果や既存報告[4]と一致している.ブランク処理品のレー ト特性は未処理 LC とほぼ同等であった.これは熱処理温度が 600℃までは,LC の正極活 物質としての電池性能にほとんど影響を与えないことを示している.BT 添加試料において は,BT 添加量増大に伴い,初期容量が単調に減少している.これは単に複合正極における LC の質量分率が BT の添加量増大によって徐々に減少していることに起因する(図 2.3.6). 一方,高レート側である 10C において,BT1mol%添加量において最も出力特性が改善した.

この要因は、誘電体 SEI の厚さ効果によるものと解釈した. STEM-EDS の結果からわかる ように、BT 添加量 0.1-0.5mol%の試料ではほとんど BT が担持されていなかった. そのため これら試料において、10C における放電容量は急激に低下したのは、Li イオン挿入/脱離反 応を促進すると考えられる BT が正極上にほとんど存在しなかったためである. これにより 電解液と LC 表面が直接接触する面がその他 BT 添加試料よりも広く、人工 SEI による高レ ート特性改善効果以上に未処理 LC 同様の反応が発生した、つまり副反応由来の SEI が生成 したためであると考えられる.次に最も出力特性が改善した BT1mol%添加試料では,最終 容量(10C・35 サイクル目)が 146mAh/g であり,初期容量に対する容量保持率が 78%であっ た.さらに 10C・35 サイクル目の未処理 LC の放電容量と比較すると 238%の特性向上であ った.2.5mol%以上の BT 添加試料においては BT 添加量増大に伴い初期容量も高レート時 の出力特性も低下した.これは, BT 添加量増大により活物質の割合が減少したためである.

高レートにおいて未処理品に対し出力特性が向上した要因について考察する.まず充放 電試験での電位窓は3.3-4.5Vと一定とした.そのためBTに印加される電界は電流密度に関 係なく同電圧が印加される.さらに充放電中は正極側が常に高電位になるため強誘電体層 に由来する誘電分極の方向は充放電時中に反転しない[6].図2.3.7に各Cレートの初回サイ クルの放電曲線を示す.最低レートである0.1Cでは,未処理LCとBT添加試料における 放電曲線に大きな違いはなかった.しかし未処理LCとブランク処理品では高レート化に伴 い過電圧が生じた.一方全BT添加試料では大体3.9Vにおいて放電曲線のプラトーがフラ ットに現れ,10Cという高レートにおいても未処理LCやブランク処理品よりも過電圧が抑 制されていた.

10C におけるサイクル特性評価を未処理 LC, BT1mol%添加試料にて測定を行った(図 2.3.8). サイクル特性評価では測定電位範囲を 3.3-4.2V, 10C, 200 サイクルで行った. どちらの初回放電容量も 115~120mAh/g とほとんど違いが見られなかった. その後, 未処理 LC は急激に容量減少するが BT1mol%添加試料では 200 サイクルにおいても容量がある程度保持されていた. この結果から BT 担持によって高電圧での出力特性向上だけでなく, 高レート下でのサイクル特性改善にも効果があることが判明した.

引き続き BT1mol%において 600℃が最適熱処理温度であるかを再検討した.

この確認実験では BT 担持量を 1mol%と固定し,熱処理温度を 600℃, 650℃, 700℃の 3 点で比較した. 2.1.と同様に正極シート,電池作製し充放電試験を行った. 各試料を電池評 価した結果を図 2.3.9 に示す. 今回の電池評価条件として高レート側に新たに満充放電時間 が 3 分である 20C と,満充放電時間が 72 秒である 50C まで評価を行った. 未処理 LC では 50C においてほとんど容量は 0mAh/g であったが,BT-LC 複合正極では 30~60mAh/g の容 量であった. BT 担持量が 10mol%のときは 600℃焼成品の方が 700℃焼成品よりも特性向上 していたが,BT 担持量が 10mol%のときは 600℃焼成品の方が 700℃焼成品よりも特性向上 していたが,BT 担持量が 1mol%においてはむしろ 700℃の方で出力特性向上が見られた. これは,熱処理温度を初期検討した際の電池評価において 5C までの評価であったため見逃 していたことに起因する.実際に BT1mol%においても 5C までは 600℃に比べ 700℃の方が 出力特性は低い. つまり 600℃と 700℃において,出力特性の順位は変化していないと考え た. 一方,特に出力特性が改善した 650℃焼成品では,初期容量に対し 20C では 68%,50C では 32.5%もの優れた容量保持率を示した.未処理 LC と BT 複合正極の電池性能の差が最 も開いた 20C において,未処理 LC に対し 650℃焼成品は 9.3 倍という劇的な容量向上が見 られた.以上の結果より,BT 添加量が 1mol%,熱処理温度が 650℃のサンプルにおいて最 も出力特性が向上することがわかった.
さらに同製法で作製した常誘電体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極とも比較を行った.このとき Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は LC に対し 1mol%, 熱処理温度を 800℃とした.電池評価結果を図 2.3.10 に示す.この結 果より, BT-LC 複合正極において最も出力特性が改善されることが確認できた.これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の誘電率が 10 と非常に低いことが要因であり,この結果から誘電率が出力特性向上に対す る 1 つの鍵であることがわかった.

以上より, BT-LC 複合正極の再最適化において BT1mol%, 熱処理温度 650℃で更なる出 力特性の改善があった.この試料と代表的な人工 SEI 材料である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極を比較 した結果, 50C において 2.8 倍の大幅な容量改善が見られた.この結果は人工 SEI へ強誘電 体 BT の応用が有効であることを示した.

# 2.4. 結言

熱処理温度と BT 添加量の 2 つの観点から BT-LC 複合正極の最適化した.その結果,本 研究の系では,BT1mol%,熱処理温度 650℃で更なる出力特性の改善があった.この試料と 代表的な人工 SEI 材料である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極を比較した結果,50C において 2.8 倍の大 幅な容量改善が見られた.この結果は人工 SEI へ強誘電体 BT の応用が有効であることを示 した. 参考論文

- Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, and S-H Lee, J. Electrochem. Soc., 157, A75 (2010).
- [2] A. M. Wise, C. Ban, J. N. Weker, S. Misra, A. S. Cavanagh, Z. Wu, Z. Li, M. S. Whittingham, K. Xu, S. M. George and M. F. Toney, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 6146 (2015).
- [3] N. Liu, H. Li, Z. Wang, X. Huang, and L. Chen, Electrochem. Solid-State Lett., 9, A328 (2006).
- [4] I. D. Scott, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, Y. Yan, A. C. Dillon, S. M. George, and S.-H. Lee, *Nano Lett.*, 11, 414 (2011).
- [5] J. H. Woo, J. E. Trevey, A. S. Cavanagh, Y. S. Choi, S. C. Kim, S. M. George, K. H. Oh and S-H Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1120 (2012).
- [6] H.-M. Cheng, F.-M. Wang, J. P. Chu, R. Santhanam, J. Rick, and S.- C. Lo, J. Phys. Chem. C, 116 (2012).
- [7] A. L. Lipson, K. Puntambekar, D. J. Comstock, X. Meng, M. L. Geier, J. W. Elam, and M. C. Hersam, ACS. Chem. Mater., 26, 935 (2014).
- [8] M. Ritala, M. Leskelä, J. P. Dekker, C. Mutsaers, P. J. Soininen, J. Skarp, Chem. Vap. Deposition., 5, 1 (1999).
- [9] W. Lu, J. Zhang, J. Xu, X. Wu, and L. Chen, ACS. Appl. Mater. Interfaces., 9, 19313, (2017).
- [10] J. Xie, J. Zhao, Y. Liu, H. Wang, C. Liu, T. Wu, Po-Chun Hsu, D. Lin, Y. Jin and Y. Cui, *Nano Research.*, **10**, 3754 (2017).
- [11] E. Kazyak, K. N. Wood, and N. P. Dasgupta, ACS. Chem. Mater., 27, 6457 (2015).
- [12] A. M. Wise, C. Ban, J. N. Weker, S. Misra, A. S. Cavanagh, Z. Wu, Z. Li, M. S. Whittingham, K. Xu, S. M. George, and M. F. Toney, ACS. Chem. Mater., 27, 6146 (2015).
- [13] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, and S-H Lee, J. *Electrochem. Soc.*, 157, A75 (2010).
- [14] A. M. Wise, C. Ban, J. N. Weker, S. Misra, A. S. Cavanagh, Z. Wu, Z. Li, M. S. Whittingham, K. Xu, S. M. George and M. F. Toney, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 6146 (2015).
- [15] J. Yuk and T. Troczynski, Sens. Actuators, B, 94, 290 (2003).
- [16] W. Wang, L. Cao, W. Liu, G. Su and W. Zhang, Ceram. Int., 39, 7127 (2013).
- [17] C. Thanachayanont, V. Yordsri, S. Kijamnajsuk, N. Binhayeeniyi, N. Muensit, *Mater. Lett.*, 82, 205 (2012).
- [18] T. Nakamura, M. Kamiya, H. Watanabe, and Y. Nakanishi, J. Electrochem. Soc., 142, (1995).
- [19] J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, Chem. Mater., 12, 3788 (2000).
- [20] Z. Wang, C. Wu, L. Liu, F. Wu, L. Chen, and X. Huang, J. Electrochem. Soc., 149, A466 (2002).
- [21] Y. Takanashi, Y. Orikasa, M. Mogi, M. Oishi, H. Murayama, K. Sato, H. Yamashige, D. Takamatsu, T. Fujimoto, H. Tanida, H. Arai, T. Ohta, E. Matsubara, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *J. Power Sources.*, **196**, 10679 (2011).

- [22] T. Tsurumi, T. Hoshina, H. Takeda, Y. Mizuno, and H. Chazono, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, 56, 1513 (2009).
- [23] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, and T. Tsurumi, Appl. Phys. Lett., 93, 192914 (2008).
- [24] T. Hoshima, J. Ceram. Soc. Japan., 121, 2, 156 (2013).
- [25] T. Ohzuku and A. Ueda, J. Electrochem. Soc., 141, 2972 (1994).

表 2.2.1 試料サンプル一覧

	サンプル名	化学式	純度	試薬メーカー
正極活物質	コバルト酸リチウム	LiCoO <sub>2</sub>	99%	日本化学工業株式会社
Ba源	酢酸バリウム	Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	99%	富士フイルム和光純薬株式会社
Ti源	テトラ-n-ブトキシチタン	Ti (O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	99%	株式会社 高純度化学研究所



図 2.2.1 BT-LC 複合正極作製フロー



図 2.2.2 熱処理温度条件



図 2.2.3 XRD による相同定

表 2.2.2 BT—LC 複合正極中の担持 BT 粒子の格子

熱処理温度	格子定数		
600°C	4.02093	$\pm 0.00483$	
700°C	4.02041	$\pm 0.00551$	
800°C	4.02041	$\pm 0.00525$	

BT の結晶構造	格子定数
立方晶	4.031
正方晶	3.994 × 4.038



図 2.2.4 (a) 未処理 LC の SEM 像



図 2.2.4 (b) 温度条件が 400℃の場合の SEM 像



図 2.2.4 (c) 温度条件が 500°Cの場合の SEM 像



図 2.2.4 (d) 温度条件が 600°Cの場合の SEM 像



図 2.2.4 (e) 温度条件が 700°Cの場合の SEM 像



図 2.2.4 (f) 温度条件が 800℃の場合の SEM 像

	平均	標準偏差
未処理LC	3.04664	1.044751
LC_BT10_400°C	3.598453	1.079941
LC_BT10_500°C	2.800313	0.941524
LC_BT10_600°C	3.17154	1.037737
LC_BT10_700°C	3.312477	1.095509
LC_BT10_800°C	3.37574	1.033219

表 2.2.2 各熱処理条件における活物質 LC の平均粒子径



図 2.2.5 熱処理温度ごとの STEM-EDS



図 2.2.6 コインセルの組み方



熱処理温度依存性



図 2.3.1 BT-LC 複合正極作製フロー

	LC(g)	BT(g)	BT/LC	BT/LC(%)
LC bare	5	-	-	
BT0.1mol%	5	0.0119	0.0024	0.2382
BT0.5mol%	5	0.0596	0.0119	1.1912
BT1mol%	5	0.1191	0.0238	2.3824
BT2.5mol%	5	0.2978	0.0596	5.9561
BT5mol%	5	0.5956	0.1191	11.9121
BT10mol%	5	1.1912	0.2382	23.8242
BT15mol%	5	1.7868	0.3574	35.7363

表 2.3.1 実際の BT 添加量



表 2.3.2 各 BT 添加量の BT—LC 複合正極活物質の XRD 結果から求めた格子定数 および結晶しサイズ

DT沃加昌	格子	定数	結晶子サイズ	
DI冰加里	a軸(Å)	<b>c軸(</b> Å)	(nm)	
LC bare	2.816	14.05	75.4	
0.1 mol%	2.815	14.05	58.2	
0.5 mol%	2.816	14.04	61.3	
1 mol%	2.815	14.04	72.8	
2.5 mol%	2.815	14.04	54.0	
5 mol%	2.815	14.04	69.6	
10 mol%	2.815	14.04	61.3	
15 mol%	2.817	14.03	14.2	



図 2.3.3 (a) 未処理 LC の SEM 画像



図 2.3.3 (b) BT 担持量が 0.1 mol%のときの BT-LC 複合正極の SEM 画像



図 2.3.3 (c) BT 担持量が 0.5mol%のときの BT-LC 複合正極の SEM 画像



図 2.3.3 (d) BT 担持量が 1mol%のときの BT-LC 複合正極の SEM 画像



図 2.3.3 (e) BT 担持量が 2.5mol%のときの BT-LC 複合正極の SEM 画像



図 2.3.3 (f) BT 担持量が 5mol%のときの BT-LC 複合正極の SEM 画像



図 2.3.3 (g) BT 担持量が 10mol%のときの BT-LC 複合正極の SEM 画像



図 2.3.3 (h) BT 担持量が 15mol%のときの BT-LC 複合正極の SEM 画像



図 2.3.4.1 BT 添加量が 0~2.5mol%添加における BT-LC 複合正極での STEM-EDS



図 2.3.4.2 BT 添加量が 5~15mol%添加における BT—LC 複合正極での STEM-EDS



図 2.3.6 初期容量と高レート寄る用の BT 添加量依存性







図 2.3.8 10C レートにおけるサイクル特性評価



図 2.3.10 BT-LC 複合正極と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極の電池評価比較

#### 第3章 出力特性改善メカニズムの解明

### 3.1. 緒言

前章にて BT-LC 複合正極の条件として本研究の系では BT 添加量 1mol%,熱処理温度が 650℃のときに最も出力特性が改善することを見出した.第1章にて述べたように,この出 力特性が改善した要因は誘電体界面導入による  $R_{ct}$  低減によるものだと期待している.しか し第2章の電池評価結果のみでは,出力特性改善が Rct 低減によるものだとは判断できな い.そこで本節では,電池充放電中インピーダンス測定により出力特性向上に対する誘電体 人工 SEI の寄与の調査を行った.セル内反応から生じる抵抗として電解液抵抗である  $R_{sol}$ , 負極の Li 金属抵抗である  $R_{Li}$ ,そして本研究で最も注目している電荷移動抵抗である  $R_{ct}$  に ついて議論した.

### 3.2. 電池充放電中インピーダンス測定

# 3.2.1. 目的

正極界面に導入した誘電体人工 SEI によりセル内抵抗が期待通り低減しているかどうか を明らかにするために反応抵抗に対する BT 添加の寄与を電気化学的インピーダンス測定 にて解析することとした.インピーダンス測定は改良活物質表面を持つ正極一電解液界面 における微視的な Li 移動挙動の解析に有効な手法である.本節では充放電時のセルのイン ピーダンス,つまり電池充放電中インピーダンス測定により決定された BT 添加量と反応 抵抗との関係を調査し,高レートでの出力向上に対する誘電体人工 SEI の寄与を確立する こととした.

# 3.2.2. インピーンダンス測定手順

試料作製手順は第二節と同様である.本節ではLCに対しBT添加量が0.5,1,5,15mol%の試料を用いた.電池充放電中インピーダンス測定では本研究で電池評価時のスタンダートである2032型コインセルを用いた.このとき前章同様,電解液を1mol/LLiPF6 in EC:DEC (3:7v/v),対極をLi金属としたハーフセルで評価を行った.

インピーダンス測定にはポテンシオスタット―ガルバノスタット(Biologic VMP3)を用いた.インピーダンスは、50mHz~1MHzの周波数に対して10mVの交流(AC)振幅で得た.セルは測定電位範囲 3.3-4.5Vを定電流―定電圧(CC-CV)下で充放電試験した.30分毎に充放電中開回路にしてインピーダンスを測定した.0.1Cで充放電しながらインピーダンス測定を3サイクル繰り返した.

インピーダンス測定の前に 2.2.節の電池評価条件と同様の 0.1C から 10C までの階段条件 を用いて電池評価を行った. 各 BT 添加量試料と未処理 LC の初回容量(0.1C)と最終容量 (10C)の結果を表 3.2.1 に示す. 容量保持率は(最終容量/初回容量)×100 で表した. 初回容 量では未処理 LC と BT1mol%担持複合正極において大きな変化はなかった. 一方 BT 添加 量が 5mol%以上では BT 添加量に伴い初期容量が減少した. これは BT 添加に伴い活物質 である LC の質量比が減少したからである. 第2章で記した通り BT 添加量増大に伴い, BC などの不純物相も増加する. BC の生成に伴い同時に生成している BT は Ti 過剰に伴う 異常粒成長が発生し誘電率が低下している可能性がある[1]. しかし本研究では LC 上に担 持している BT 粒子径は BT 添加による変化は小さいので BC 生成に伴い生成した BT の誘 電特性への影響は小さいのではないかと考えた.

10Cにおける容量は BT 添加量が少ない試料において急激に容量が向上した.特に BT 添加量が 1mol%において 76%もの優れた容量保持率を発揮した.この結果は第2章の結果と 一致したため、電池充放電中インピーダンス測定に今回作製した電池が使用可能であると 判断した

### 3.2.3. 電池充放電中インピーダンス

図 3.2.2 に未処理 LC におけるインピーダンス測定中の充放電曲線を示す. この充放電曲線は 3 サイクル目の充放電曲線である. 図中に表示している番号はインピーダンス測定を行った点,つまり 30 分毎にインピーダンス測定を行い合計 12 回行った. 特に放電時,低電位側での電圧緩和が大きいことがわかった. これはセル内電圧が初期開回路電圧である~ 3.8V の安定状態へ戻ろうとするからである.

定量的に議論するために得られたインピーダンスの結果をセル反応要素ごとにフィッティングを行った.このときに用いた等価回路を図 3.2.3 に示す.この等価回路を用いて本節ではコインセルのインピーダンスのモデル化を行った[2,3].  $R_{sol}$ は電解液の抵抗,  $R_{Li} \geq C_{Li}$ は対極の Li 金属における抵抗とキャパシタ成分をそれぞれ示す.  $R_{ct} \geq C_{dl}$ は正極における電荷移動抵抗と電気二重層キャパシタ容量を示している.対極の Li 金属の Li 拡散( $Z_{w1}$ )と正極( $Z_{w2}$ )は  $Z_{w}=\sigma(1-j)\omega$  ( $\sigma$ は定数, $\omega$ は角周波数を示す)で定義されているワールブルクインピーダンスである[4-6].得られたインピーダンスのデータを,非線形最小二乗法を用いて等価回路からフィッティングを行った.

図 3.2.4 に未処理 LC における 0.1C での充電(a)放電(b)において, 図中に示した各電位で の得られたインピーダンスとフィッティングを行ったインピーダンスの結果を示す.また 図 3.2.5 に充電時では~4.1V, 放電時では 4.2V での各 BT 添加量のインピーダンスの比較を した.図 3.2.4,図 3.2.5 ともに実測値と計算値のフィッティングがうまくいった.どちらの 結果でも低周波側に存在する大きい半円は等価回路における *R*<sub>et</sub> および *C*<sub>dl</sub> として定義した 表面層と LC との間の界面寄与によるものであり,一方高周波数側に存在する小さい半円は 負極である Li 金属の *R*<sub>Li</sub> および *C*<sub>Li</sub> によるものである[2, 3, 7].図 3.2.4 において未処理 LC では充放電どちらの R<sub>ct</sub> も 4.1-4.2V において最もインピーダンスが低下した. さらに未処理 LC と BT 添加試料で比較したところ,低周波側に現れる R<sub>ct</sub> が未処理 LC に比べ BT 添加量 試料では非常に小さくなった. さらに最も高周波側に現れる抵抗(R<sub>sol</sub>)が BT 添加試料におい て低減していることも判明した.

図 3.2.6 に全試料の各電位における  $R_{ct}$ ,  $R_{Li}$ ,  $R_{sol}$ の結果を示した. どの試料でも充電時 は 4.1V まで,放電時は 4.2V まで  $R_{ct}$ は低減する. 一方高周波側の  $R_{sol}$ ,  $R_{Li}$ は電圧による変 化は存在しなかった. LC の挿入脱離反応(Li<sup>+</sup>/Li)は 3.9V 付近だと推定されている[8,9]が, 測定データでの  $R_{ct}$ 最小値は 4.1-4.2V であり Li の挿入脱離反応電位よりも高い電位であっ た. この現象は未処理 LC において Li 伝導率が変化していると仮定して解釈する. 測定デ ータより LC の Li 伝導率が 3.9V で最小値を示さずに 4.2V まで連続的に増大するので,挿 入脱離反応電位と比較してそれよりも高電位で  $R_{ct}$ が最小値を取ることは LC における各電 位での Li 伝導率の変化に由来していると判断した.

### 3.2.4. 高レート容量とセル抵抗の相関

図 3.2.7 に BT 添加試料での充電(a)、放電(b)における  $R_{ct}$ ,  $R_{Li}$ ,  $R_{sol}$ の結果を示す.図 3.2.7 に示した値はそれぞれ 4.1V と 4.2V 付近であり、充放電時に抵抗が最小値を示した電位で ある. 充放電どちらもその電位では似通った挙動を示す.BT 添加量が少ない試料になるに つれて  $R_{sol}$ は急激に低減する.これは Co イオンの電解液への溶解によって電解液の抵抗が 上昇し LIB の性能が低下するという問題点を、誘電体人工 SEI として BT を担持したこと により解消したことを示す.そのため、BT 添加試料における  $R_{sol}$ の変化は、BT 添加量が 1mol%以上において Co の溶出を抑制する効果が存在するからである.つまり BT 担持量が 多い試料では  $R_{sol}$  がほぼ一定値になる. $R_{ct}$ もまた BT 担持量が 1mol%において急激に低減 した.BT 添加量が 1mol%の複合正極において  $R_{ct}$ は 10.2 Q であり、未処理 LC( $R_{ct}$  =127 Q) と比較して 1/12 程度の値となった.バルク BT の強誘電性は 10-30nm の粒子径では消失す る[10-12]が、本研究での BT の粒子径は約 50nm ほどであるため強誘電性は維持していると 考えられる.以上より  $R_{ct}$ の急激な低減は BT 層の誘電率による分極により正極一電解液界 面においての Li イオンの拡散を促進していると推察した.実際に表 3.2.1 に示した通り、 10C のときの初期容量に対する容量保持率は BT 添加量 1mol%試料において 76%、一方未 処理 LC は 22%であった.

充放電時の BT 添加量が最大である 15mol%において R<sub>ct</sub>は増大した.BT 添加量増大に伴 い誘電体 SEI 層が厚くなるため,SEI 中の Li 拡散抵抗が増大する要因となったと考えられ る.2.2.節ですでに示したが,BT 添加量が 5mol%以上増加すると BC のような不純物相が 現れる.つまり BT 過剰添加による R<sub>ct</sub>増大は SEI 膜の厚さと BC の生成が要因である.図 3.2.8 にセル内抵抗と高レートでの容量保持率の相関性を示す.R<sub>ct</sub>と R<sub>sol</sub>が減少している試 料において高い容量保持率があった.特に BT 添加量 1mol%において,強誘電体 BT-SEI は Li の挿入脱離反応促進に影響を及ぼす可能性があることが判明した.一方,容量保持率が 急激に低下する BT 添加量が 5mol%と 15mol%の試料では R<sub>ct</sub>が増大している.これは BT-SEI 層が厚みと不純物 BC の存在によるものである.対照的に BT 添加量が 5mol%, 15mol% の試料でも R<sub>sol</sub>は BT1mol%添加試料と変化なかった.これは BT-SEI によって Co の電解液 への溶出を抑制したからである.つまり BT 過剰添加試料による容量保持率の減少は BT-SEI 膜の厚み上昇と不純物相 BC の存在の結果生じる R<sub>ct</sub>増大によるものである.以上の結 果より BT-SEI は正極-電解液界面において Li イオンの速度論的移動を変化させることで高 レート時の容量改善に寄与したと考えられる.

参考論文

- [1] J. K. Lee and K.-S. Hong, J. Am. Ceram. Soc., 84, 2001 (2001).
- S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Yamanaka, Y. Mita, and T. Iwahori, *J. Power Sources.*, 146, 741 (2005).
- [3] H. Miyashiro, Y. Kobayashi, S. Seki, and Y. Ohno, *Kobunshi Ronbunshu.*, 63, 139 (2006) [in Japanese].
- [4] K. Dokko, M. Mohamedi, M. Umeda, and I. Uchida, J. Electrochem. Soc., 150, A425 (2003).
- [5] K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Umeda, and I. Uchida, J. Electrochem. Soc., 148, A422 (2001).
- [6] H. Xia and L. Lu, *Phys. Scr.*, T129, **43** (2007).
- [7] Y. Kim, G. M. Veith, J. Nanda, R. R. Unocic, M. Chi, and N. J. Dudney, *Electrochim. Acta.*, 56, 6573 (2011).
- [8] W.-S. Yoon, K.-B. Kim, M.-G. Kim, M.-K. Lee, H.-J. Shin, J.-M. Lee, J.-S. Lee, and C.-H. Yo, *J. Phys. Chem.*, B 106, 2526 (2002).
- [9] W.-S. Yoon, S.-H. Ban, K.-K. Lee, K.-B. Kim, M. G. Kim, and J. M. Lee, *J. Power Sources.*, 97–98, 282 (2001).
- [10] M. Nishizawa, S. Yamamura, T. Itoh, and I. Uchida, Chem. Commun., 1631 (1998).
- [11] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, and P. Nanni, *Phys., Rev. B* 70, 024107 (2004).
- [12] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, and T. Tsurumi, Appl. Phys. Lett., 93, 192914 (2008).



図 3.2.1 正極近傍の素反応とセル内抵抗の分類

表 3.2.1 積算容量と E1の相関性

		未処理LC	BT 0.5mol%	BT 1mol%	BT 5mol%	BT 15mol%
放電容量	初回 (0.1C)	184	185	194	166	96
(mAh/g)	35サイクル目 (10C)	40	128	148	116	38
容量保持	率 (%)	22	69	76	70	40



図 3.2.2 インピーダンス測定中の充放電曲線



図 3.2.3 フィッティングの際に用いた等価回路



図 3.2.4 未処理 LC における 0.1C での充電(a), 放電(b)



図 3.2.5 各 BT 添加量のインピーダンスの比較 (a)充電時~4.1V, (b)放電時 4.2V



図 3.2.6 全試料の各電位における R<sub>ct</sub>, R<sub>Li</sub>, R<sub>sol</sub>



図 3.2.7 BT 添加試料での充電(a), 放電(b)における R<sub>ct</sub>, R<sub>Li</sub>, R<sub>sol</sub>



図 3.2.8 各種抵抗と高レートでの容量保持率の相関性

# 3.3. 電池充放電中 XAFS 測定

### 3.3.1. 目的

BT-LC 複合正極において熱処理温度が 650℃・BT 添加量が 1mol%のとき、20 C という高 レートにおいて未処理 LC に対して 9.3 倍も出力特性が改善した. さらに電池充放電中イン ピーダンス測定より R<sub>et</sub>が大幅に低減していることも判明した.しかし懸念事項として,担 持誘電体である BT は代表的なコンデンサ材料であるくらい表面に電荷を吸着させやすい 特長を持っている. そのため, この劇的な特性改善が本研究で期待している BT の分極によ るアシスト効果であるのか、もしくは BT の静電容量つまり Li イオンが活物質ではなく BT に担持した, Co の価数変化が伴わない外因的な容量が発現しているのかどうかは今までの 評価では判断付かない.そこで正極活物質中の Co<sup>3+/4+</sup>の価数変化に着目し,充放電中の Co の価数変化の調査を X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure, XAFS)を用いておこな った[1-6]. XAFS の中でも今回は主に時分割波長分散型 XAFS(Time-resolved dispersive XAFS, DXAFS)を採用した[7]. 通常の XAFS では分光器を少しずつ動かして入射 X 線のエネルギ ーを徐々に変え各エネルギー点ごとに測定していくため 1 本のスペクトルを測定するのに 数分以上かかる.一方 DXAFS では、ポリクロメータを用いて目的する XAFS 領域を同時に 測定するため, 充放電時の秒オーダー以下の時間分解能で化学種の測定ができる. 本節では 主に時分割 DXAFS 分析によって充放電中の Co<sup>3+/4+</sup>の価数変化の評価し, 出力特性改善要因 に対する強誘電体 SEI の寄与を検討した.

# 3.3.2. ラミネートセルの作製

前節までで最適化を行った BT-LC 複合正極と、比較として未処理 LC、常誘電体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 人工 SEI として担持した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極で評価を行った.常誘電体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極 作製は Al 源として Al イソプロポキシド,溶媒としてエタノールを使用し BT-LC 複合正極 作製手順と同様の方法で行った.

XAFS 測定には前節までのコインセルではなくラミネートセルを用いた. これはラミネ ートセルがコインセルに比べ圧倒的に X 線透過率が高いからである. 正極条件及び電解 液, 負極に関してはコインセルと同条件である. ラミネートセルの外見及び断面模式図を 図 3.3.1 に示す. 材料としてラミネートフィルム, 正極タブとして Al タブ, 負極タブとし て Ni タブ, セパレータとしてセルガード#2500 を用いた. 本節で自作したラミネートセル はコインセルと異なりシーリングにより接着しているため電解液漏れが発生しやすく時間 経過による劣化しやすいが, 電池評価結果より XAFS 測定には十分利用できると判断し た.

XAFS 測定を行う前にラミネートセルにおける電池性能を確認するために充放電試験として 10C までの電池評価を行った.測定条件は 2.2.節と同様である.図 3.3.2 に未処理
LC, BT-LC 複合正極, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極を用いたラミネートセル評価での各 C レート初回サイクルの充放電曲線を示す.低レートではどの試料でも大きな違いは存在しないが, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極は 5C, 10C において未処理 LC よりも特性改善した.最も特性が改善した BT-LC 複合正極では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極と未処理 LC よりも充放電曲線のプラトー部分がよりフラットであった.

図 3.3.3 にサイクルごとの放電容量をまとめた. 0.1C, 0.5Cの低レートではほとんど違い がなかった. 一方高レートでは未処理 LC が 35 サイクル目(10C)において放電容量が 10mAh/g と急激に減少した. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極と BT-LC 複合正極では 10C においても高 い容量を保持していた. これは活物質表面に人工 SEI を担持しているからである. 表 3.3.1 に初回放電容量(0.1C)と 35 サイクル目の放電容量(10C)における容量保持率をまとめた. 表 より,未処理 LC ラミネートセルでは 35 サイクル目の放電容量が 11.6mAh/g であった. こ れは前節までのコインセルにおける未処理 LC の放電容量である約 62mAh/g と比べ大きく 低下した[8]. 同様に BT-LC 複合正極においてもラミネートセルでの評価では 35 サイクル 目は 95.1mAh/g であったがコインセル評価では 146mAh/g であった. ラミネートセルにお ける低容量は材料由来ではなく自作ラミネートセルであるため密封が不十分という外因的 要因によるものである. また低容量であったものの未処理 LC <Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極 <BT-LC 複合正極の傾向はコインセル評価と一致したため, ラミネートセルを用いた XAFS 測 定が可能であると判断した.

# 3.3.3. 電池充放電前における XANES 測定

図 3.3.4 に未処理 LC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極, BT-LC 複合正極における, エネルギー範囲が 7.70-7.76keV 以上の Co K 殻吸収端近傍の XANES スペクトルを示す. 特に未処理 LC は鮮 明なホワイトラインピークを示し,他試料(表面修飾 LC)はよりブロードな X 線吸収ピー クを示した. 高松ら[6]によると電解液に浸漬した LC は浸漬していない LC に比べ X 線吸 収ピークがブロードになることが報告されている. これは電解液のみに関わらず有機溶媒 の分解に伴う電子移動によって発生した LC 表面の Co の還元反応に起因している. つまり 液相合成法で作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極と BT-LC 複合正極では酢酸, 2-メトキシエタノー ル, エタノールなどの溶媒を使用している. それら溶媒により LC 表面の Co がわずかに還 元したのではないかと考えられる.

#### 3.3.4. 時分割 DXAFS 測定

図 3.3.5 に DXAFS にてエネルギー範囲を 7.710-7.735keV としたときの Co K 殻吸収端の 測定結果を示す.このときセルは 10C で充放電試験を行った.図中の黒丸黒線は低電位側 (3.3V)のスペクトルを示し、白丸赤線は高電位側(4.5V)のスペクトルを示す. スペクトルに ノイズが多いのは、セルを 10C という高レートで急速充放電しつつ各スペクトルの X 線照 射したため, X 線照射時間が1秒という非常に短時間であったためである. 図中の矢印の向 きは充放電時の吸収端エネルギーシフトの方向を示している. これらのスペクトルをノー マライゼーションで平滑化し、ホワイトラインのピークにおけるエネルギーE<sub>1</sub>を定容量の 関数として定義した.このとき急速充放電セル中のピークエッジから決定された吸収エネ ルギーを用いると X 線照射時間が 1 秒という非常に短時間であったことから、わずかに光 子係数の統計誤差が含まれてしまうと考えた. そのため平滑化補正後のスペクトルのホワ イトラインのピークトップのエネルギーを採用した.小山ら[9]はすでに第一原理計算で 様々な結晶構造を決定した LC の XANES スペクトルを報告している. さらに彼らは LC の CoO2層および岩塩層状構造・スピネル構造・ジグザグ―層状構造などの LC 多形体につい て,ホワイトラインピークエネルギーおよびピークショルダー形状の違いも報告している. この報告を鑑みると E1 の絶対値で Co 原子価状態を定量的に決定するには細心の注意が必 要であることがわかった.しかし LC は充放電時,4.55V 辺りで O3 相から H1-3 相に変化 し、4.62V辺りで H1-3 相から O1 相へ変化する[10-12]が今回の実験では上限電位が 4.5V で ありこの電圧は相転移電位よりもわずかに低い.加えて、10Cという高レートにおける充放 電しながらの XAFS 測定で用いたラミネートセルの放電容量は事前に行った充放電試験で の初期容量と比べ顕著に小さい. この現象は Co の価数変化シフト, つまり Li の挿入脱離 反応量が低レート試験のときよりもはるかに小さくなければならないことを示している. 以上より図 3.3.5 に示した未処理 LC と複合正極において XANES スペクトルの差異が残り つつも,3試料において充放電中に発生した E<sub>1</sub>シフトの大きさを比較できると判断した. 一方常誘電体の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極の値と、強誘電体 BT-LC 複合正極試料の XANES スペク

トルは類似していたためこのまま比較可能であると判断した.

図 3.3.6 に未処理 LC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極, BT-LC 複合正極の 2 サイクル分の積算容量と  $E_1$ の相関性を示す. 充電による  $E_1$ 値の上昇は Co イオンの酸化(Co<sup>3+</sup> $\rightarrow$ Co<sup>4+</sup>)を意味し, 放電 時の  $E_1$  値の低下は Co イオンの還元(Co<sup>4+</sup>→Co<sup>3+</sup>)を意味する.  $E_1$  はどの試料でも直線的に変 化していることから、充放電時、特に高電位である 4.5V 以上で発生する相転移が起こらな いことが分かった. 未処理 LC と各複合正極を比較すると BT-LC 複合正極において最も E の振幅, つまり Co の価数変化エネルギーシフトが大きいことが判明した. 一方 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複 合正極のエネルギーシフトは、未処理 LC のものよりわずかに大きいという結果となった. E<sub>1</sub>シフトの大きさは,未処理 LC (0.264eV) < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極 (0.497eV) < BT-LC 複合正 極 (1.15eV)の順に増加した.この傾向は表 3.3.1 で示した高レート時の放電容量と一致する. 未処理 LC と複合正極試料は初期の Co 価数状態を示すホワイトラインのピークショルダー 辺りの XAFS 分析が一致していないため、エネルギー値の絶対値で比較することはできな いが、複合正極試料間では図 3.3.4 の初回 XAFS スペクトルが一致してるためエネルギー値 の絶対値で比較することが可能である. BT-LC 複合正極において充電前の E<sub>1</sub>が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複 合正極よりも 0.3eV ほどわずかに高かったが,充電後は 0.95eV 増加という大きな変化が生 じた.これは E<sub>1</sub>の増加がより高い電位つまり強い電場の印加によって増強されたことを意 味し BT-LC 複合正極は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極と比較して出力特性を改善する効果が高いこと を示す. つまり低誘電率な酸化物人工 SEI に比べ, 高誘電率である酸化物人工 SEI には出 力特性向上効果として充電容量の増加に寄与していると推察できる.

誘電分極の強さは電界強度に比例することから,充電サイクル中の電位に伴って誘電体 人工 SEI に生じる誘電分極が増大する.増大した分極によって活物質一電解液界面におい てより強い双極子モーメントが発生する.これにより活物質からの Li イオン拡散が著しく 低下する高レート(例えば 10C)においても Li イオンの挿入/脱離反応を円滑化する可能性が 示唆された.常誘電体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較して,強誘電体 BT の急速充電時に観察される大きい Co 酸化は,強誘電体 BT のより大きな誘電率に起因する分極の増大に起因するのではないかと 考えられる.

74

参考論文

- Y. Terada, K. Yasaka, F. Nishikawa, T. Konishi, M. Yoshio and I. Nakai, J. Solid State Chem., 156, 286 (2001).
- [2] M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 269, 994 (2014).
- [3] G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, B. Lestriez, C. Masquelier, M. Morcrette, S. Hamelet, S. Belin, A. M. Flank and F. Baudelet, *J. Power Sources*, 229, 1621 (2013).
- [4] Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi, J. Power Sources, 68, 536 (1997).
- [5] M. Balasubramanian, X. Sun, X. Q. Yang and J. Mc. Breen, J. Power Sources, 92, 18 (2001).
- [6] D. Takamatsu, S. Mori, Y. Orikasa, T. Nakatsutsumi, Y. Koyama, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc., 160, A3054 (2013).
- [7] M. Katayama, R. Miyahara, T. Watanabe, H. Yamagishi, S. Yamashita, T. Kizaki, Y. Sugawara and Y. Inada, J. Synchrotron Radiat., 22, 1227 (2015).
- [8] T. Teranishi, Y. Yoshikawa, R. Sakuma, H. Okamura, H. Hashimoto, H. Hayashi, T. Fujii, A. Kishimoto and Y. Takeda, ECS Electrochem. Lett., 4, A137 (2015).
- [9] Y. Koyama, H. Arai, Z. Ogumi, I. Tanaka and Y. Uchimoto, Phys. Rev. B, 85, 075 (2012).
- [10] H. Xia, L. Lu, Y. S. Meng and G. Ceder, J. Electrochem. Soc., 154, A337 (2007).
- [11] Van der Ven, M. K. Aydinol and G. Ceder, J. Electrochem. Soc., 145, 2149 (1998).
- [12] Z. H. Chen, Z. H. Lu and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 149, A1604 (2002).



図 3.3.1 (a) ラミネートセルの外観 (b)赤色部分が正極, 黄色部分が負極 (c) ラミネート セルの断面図 (紫色:セパレータ)



13.3.2 矸Щ嵌杆砂石物固外17700万加放电皿/



図 3.3.3 ラミネートセルにおける電池評価結果

		未処理LC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1mol%	BT 1mol%
放電容量 (mAh/g)	初回容量 (0.1C)	180.7	173.3	176.3
	35サイクル目 (10C 5サイクル目)	11.6	41.8	95.1
容量保持率 (%)		6.4	24.1	53.9

表 3.3.1 測定サンプルごとの各放電容量,容量保持率



図 3.3.4 Co K 殻吸収端近傍の XANES スペクトル



図 3.3.5 Co K 殻吸収端近傍の DXAFS





# 3.4. 電池 ex-situ XRD

#### 3.4.1. 目的

第2章では、電池評価として測定電位範囲を 3.3-4.5V とした定電流試験を行った.この 評価によって低速/急速充放電における電池の出力特性評価を行い、複合正極において出力 特性が劇的に向上することが判明した.一方本節では今まで 3.3-4.5V に固定していた測定 電位範囲に着目し、カットオフ電位を 4.5V 以上にしたときの電池特性、高電圧への耐性を 調査することとした.

前章までにすでに紹介している通り、人工 SEI として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの剛直性材料を担持した 場合、活物質上の自然生成 SEI の形成を阻止するという効果がある[1-7]. さらに人工 SEI の 担持によって活物質が充放電時に格子パラメータが変化するときの構造的なダメージを抑 制する作用もあるという報告もある[8-11]. 例えば LC では、充放電中に六方晶構造内の c 軸の変化は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および ZrO<sub>2</sub> などの人工 SEI として担持させることによって抑制される[10, 11]. これは人工 SEI には緩衝層として結晶格子相転移によって生じる界面歪みを緩和させ る効果があることを示している. この効果は活物質の相転移が起こりやすい高い印加電圧 で最も顕著である. そこで本研究で提案した複合正極でも同様の作用が生じているのかを 検討することとした. 従来の人工 SEI と本研究における担持状態は大きく異なる(例えば従 来はアモルファス状態で活物質粒子上全面に担持されていたが、本研究では BT が結晶状態 で島状に担持している点)ことから作用原理についても検討を行う.

本節では上限測定電位を 4.2V, 4.5V, 4.7V, 4.9V の 3 条件で比較し, 複合正極が与える 電池特性結果について考察を行う.

#### 3.4.2. 各電位窓における XRD 測定

複合正極作製には第二章で行われた方法であるゾルゲル法を用いた.BT 添加量は LC に 対し 1mol%,熱処理温度は 600℃もしくは 650℃とした.正極シートの作製方法及び電池作 製方法が第 2 章同様である.

(1)測定電位範囲を 3.3-4.2V

BT 複合正極の熱処理温度を 600 °C した. 比較試料として未処理 LC だけでなく  $Al_2O_3$  複合 正極と採用した.  $Al_2O_3$  は LC に対し 1 mol%, 熱処理温度を 800 °C とした.

電池試験条件として電流値は充放電ともに 10C(1C=160mA/g)一定, サイクル数を 80 サイクルとした.

(2)測定電位範囲を 3.3-4.5V, 3.3-4.7V, 3.3-4.9V

BT 複合正極の熱処理温度を 650℃とした. 比較試料は未処理 LC とした. その他電池試 験条件は(1)同様である. (2)では測定前後に正極シートの XRD 測定を行った. 電池試験終了 後の正極シートは電池を分解し正極シートを取り出し, 炭酸ジエチル(DEC)で軽く洗浄して から測定した.

# 3.4.2.1. 電位範囲 3.3-4.2V における電池評価

図 3.4.1 に BT 複合正極, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合正極, 未処理 LC の 10C におけるサイクル特性結果を 示す. BT 複合電極は他試料に対し 80 サイクルという多サイクルにもかかわらず容量が劇 的に改善されていることがわかった. 特に 80 サイクル目の BT 複合正極では初期容量に対 する容量保持率が 86%であり,これは未処理 LC(19.9%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合正極(71.5%)と比較して も非常に高容量保持率である. このことは、担持 BT が高レートで電池作動させるときに活 物質/電解液界面での化学的副反応を抑制しつつ活物質の結晶構造を安定化させた可能性が ある. この可能性を検証するために, 4.9V までの高電圧における BT 複合正極の電池性能を 検討した.

#### 3.4.2.2. 測定電位範囲 3.3-4.5V, 3.3-4.7V, 3.3-4.9V における電池評価

図 3.4.2 に BT 複合正極と未処理 LC における各測定電位範囲で電池評価を行ったときの 1, 5, 10, 20, 50 サイクル目の充放電曲線を示す.予想通り, BT 複合正極では未処理 LC に対してどの測定電位範囲においても優れた初期容量を示す.また BT 複合正極では充放電 のどちらでもプラトー(平坦)領域がより多く存在した.さらに 4.5V と 4.7V における BT 複 合正極の 50 サイクル目の容量保持率は未処理 LC よりも非常に高い.一方最もカットオフ 電位が高い 4.9V では 20 サイクルまでは BT 複合正極と未処理 LC の間に大きな容量差があ ったにも関わらず, 50 サイクル後の両方の試料において~10mAh/g 以下となった.

図 3.4.3 に BT 複合正極及び未処理 LC の 10C での放電容量を示す. さらに図 3.4.3 に示し た結果から求めた初期容量、50 サイクル目の放電容量、50 サイクル後の容量を表 3.4.1 に 示した.まずカットオフ電位を 4.5V から 4.7V まで上昇させたとき両方の試料について初 期容量が向上した. 未処理 LC では, 4.5V での初期容量は 119.2mAh/g で 4.7V については 148.7mAh/g にと増加し, BT 複合正極では 4.5V での初期容量が 147.8mAh/g および 4.7V で の初期容量は216.7mAh/gであった.この現象は印加電圧上昇に伴って増加した挿入脱離反 応時の Li イオン量に起因するものである. 次に 50 サイクル後の容量保持率はは 4.5V と 4.7Vにおいて未処理 LC よりも BT 複合正極の方が明らかに向上した. 例えば BT 複合正極 の4.7Vにおける50サイクル目の放電容量は初期放電容量の52.6%に相当する114mAh/gで あった. この容量保持率は未処理 LC(13.6%)の容量保持率よりも劇的に向上している. 一方, 4.7 から 4.9V ヘカットオフ電位を上昇した際に初期容量はあまり増加しなかった. こ れは 4.7V 以上の高電位にしても電池の容量に関わる Li イオンの挿入/脱離反応に用いる Li イオンは 4.7V 以上に動員することはできないからと判断した.4.9V において BT 複合正極 は 30 サイクルまでは優れたサイクル特性を示したが、50 サイクルで両方の試料において 10mAh/gに収束した.以上の結果より人工 SEI として担持した BT は,安定したサイクル特 性を維持しつつ LC の動作電圧の上限レベルを約 4.7V まで向上させることを示唆した.

#### 3.4.2.3. *ex-situ* XRD

表 3.4.1 で示した電池評価結果になった原因究明のため、電池試験前の正極シートと電池 試験終了後に電池を分解して取り出した正極シートの XRD 分析を行った. 図 3.4.4 に XRD 測定結果を示す. 30°未満のブロードなハローパターンはアモルファス相に由来するもので あり,正極シート作製に使用したポリマー結着剤(PVDF)および導電助剤として用いたアセ チレンブラックによるものである. 31.5°にある BT の(110)/(101)ピークはブロードなハロ ーパターンの尾部と重なってしまったためピークが弱まったように見える. 元々BT 添加量 が 1mol%と少なかったこともあり,粉末 XRD と比べ正極シート XRD では BT のピークが 見えにくくなった.

活物質 LC は充放電時,活物質に存在する Li 量によって 4 つの六方晶構造(H1、H2、 Ola、および Ol) に順次変化することが知られている(26-31). 充電時 LC から Li が脱離, っまり LC 内に存在する Li 量が減少するにつれて、充電電圧の上昇により元の層状岩塩六 方晶相 H1 よりも c 軸が長くなった層状岩塩六方晶相 H2 に遷移する. この相転移は約 4.1V で発生し,4.1V 以上では H1 と H2 の 2 相共存状態になる. この状態は Li 量の変化に伴い c 軸格子に由来する(003)ピークがスプリットすることから観察できる. これは Li 量が 0.1 < x <0.25 (Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>) のときに対応している. H1 相は 4.5V で完全に H2 相へ相転移する. この ときの Li 量は x=0.6-0.7 (Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>)である. 4.5V 以上の高電位では c 軸が長くなった層状岩 塩六方晶相 H2 から中間単斜晶相 M1 を介して Ola 相 (CdI<sub>2</sub>型六方晶構造) に遷移する. 最 終的に Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>構造において Li 量が 0.9 < x < 1 である Ol 相 (CdI<sub>2</sub>型単層六方晶構造) に変 化する.

図 3.4.4 に示した通り、電位窓が 3.3-4.5V では未処理 LC, BT 複合正極の結晶相は H1 相を 示す. 未処理 LC において六方晶(003)ピーク分離による H2 スプリットはカットオフ電位が 4.7V のときに生じた.興味深いことに同カットオフ電位であっても BT 複合正極では観察 されなかった. それゆえ電位窓が 3.3-4.7V では未処理 LC の一部は放電後も H2 相が残った ままになっている. 言い換えると,充電時活物質から脱離した Li イオンが充放電反応時の 副反応による SEI 形成に消費及び Li イオン欠乏層として知られる正極/電解液界面の電気二 重層中の低拡散によって放電時に Hl 相に転移できるほどの Li イオンが挿入できなかった ことを示している.図3に示した通り,4.7VまでのBT 複合正極におけるサイクルの安定 性が劇的に向上した.これは BT 担持によって活物質 LC の構造が安定化し可逆性が向上し たからである. この安定性は 4.9V でも存在する. 4.9V において未処理 LC の結晶相は完全 に H2 相に遷移するが, BT 複合正極では H1 相と H2 相の共存に起因する(003)ピークスプリ ットがわずかに存在する.カットオフ上限電位 4.9V 時の BT 複合正極における H2 相の存 在は不可逆容量の存在を現し、これにより図 3.4.3 で観察されたサイクル安定性低下した. 4.5V 以上では H2 相は Ola 相と Ol 相に変化することが知られているがこの実験では H1-H2 相しか観察することができなかった.しかし得られた結果より,最も安定性が低い低電 位で表れる H1 相において BT 担持による電気化学的特性向上につながることを見出した.

参考論文

- Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, and S-H Lee, J. *Electrochem. Soc.*, 157, A75 (2010).
- [2] A. M. Wise, C. Ban, J. N. Weker, S. Misra, A. S. Cavanagh, Z. Wu, Z. Li, M. S. Whittingham, K. Xu, S. M. George and M. F. Toney, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 6146 (2015).
- [3] N. Liu, H. Li, Z. Wang, X. Huang, and L. Chen, Electrochem. Solid-State Lett., 9, A328 (2006).
- [4] I. D. Scott, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, Y. Yan, A. C. Dillon, S. M. George, and S.-H. Lee, *Nano Lett.*, 11, 414 (2011).
- [5] J. H. Woo, J. E. Trevey, A. S. Cavanagh, Y. S. Choi, S. C. Kim, S. M. George, K. H. Oh and S-H Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1120 (2012).
- [6] H.-M. Cheng, F.-M. Wang, J. P. Chu, R. Santhanam, J. Rick, and S.- C. Lo, J. Phys. Chem. C, 116 (2012).
- [7] A. L. Lipson, K. Puntambekar, D. J. Comstock, X. Meng, M. L. Geier, J. W. Elam, and M. C. Hersam, ACS. Chem. Mater., 26, 935 (2014).
- [8] J. Cho and B. Park, J. Power Sources., 92, 35 (2001).
- [9] G. T. K. Fey, Z. X. Weng, J. G. Chen, C. Z. Lu, T. P. Kumar, S. P. Naik, A. S. T. Chiang, D. C. Lee, and J. R. Lin, *J. Appl. Electrochem.*, 34, 715 (2004).
- [10] Y.-C. Lu, A. N. Mansour, N. Yabuuchi, and Y. Shao-Horn, Chem. Mater., 21, 4408 (2009).
- [11] H. Miyashiro, A. Yamanaka, M. Tabuchi, S. Seki, M. Nakayama, Y. Ohno, Y. Kobayashi, Y. Mita, A. Usami, and M. Wakihara, J. Electrochem. Soc., 153, A348 (2006).



図 3.4.1 各試料における 10C におけるサイクル特性結果



50 サイクル目の充放電曲線



図 3.4.3 各カットオフ電位における BT 複合正極及び未処理 LC の 10C の放電容量

		未処理 LC	BT—LC複合正極
3.3-4.5 V	初期容量 (mAh/g)	119.2	147.8
	50サイクル目の容量 (mAh/g)	30.0	128.7
	容量保持率 (%)	25.1	87.1
3.3-4.7 V	初期容量 (mAh/g)	148.7	216.7
	50サイクル目の容量 (mAh/g)	13.6	114.0
	容量保持率 (%)	9.1	52.6
3.3-4.9 V	初期容量 (mAh/g)	165.2	201.2
	50サイクル目の容量 (mAh/g)	4.7	9.5
	容量保持率 (%)	2.8	4.7

表 3.4.1 各カットオフ電位における初期容量,50 サイクル目の容量,容量保持率



図 3.4.4 各カットオフ電位における充放電前後の XRD

# 3.5. PLD により作製した二次元積層正極膜における出力特性

# 3.5.1. 目的

Ret 低減要因検証のため、まずは誘電体人工 SEI の担持状態を制御することで活物質―電 解液界面のどこに Li イオン優先拡散経路が存在するかを調査した. このとき, 前章で用い た作製方法であるパウダー系の液相合成法では担持量の調整しかできないため、担持状態 の精密な制御はパウダー系では不可能であった。そこで本節ではパルスレーザー堆積法 (Palse Laser Deposition, PLD)法を採用した. この成膜方法としては、まず真空チャンバー内 に設置した原料ターゲットにチャンバー外部からレーザー光をターゲットに照射する.こ れによりターゲットから分子をプラズマ化させ引きはがす、引きはがされた分子は対向す る基板上に降り積もることで薄膜が形成される.この手法の特徴は①酸化物のような高融 点物質の成膜ができる, ②ターゲットとの組成のずれが少ない, ③製膜, 成長パラメータを 変えることで様々な条件で成膜可能,④異種薄膜の積層が容易,などが挙げられる.この方 法で作製した積層膜を用いて,BTの担持状態をモデル化することで実験を行うこととした. 薄膜 LiCoO2 を作製し, 特性を調査している報告は多く存在する[1-8]. 竹内らはこの PLD 法 を用いて基板上に 50~100nm 程度の LC 薄膜をエピタキシャル成長させたナノ積層正極膜 を作製し、充放電試験及びインピーダンス測定を行っている[2]. この実験で用いられた積 層正極膜の利点として大きく2点存在する.1点目はパウダーから作製した複合正極では, 活物質のほかに導電助剤や結着剤なども含まれているため、電池内部の様々な要素を考慮 する必要がある.一方膜電極の場合,導電助剤や結着剤を含んでいないため,それらを無視 することができる。したがって電解質と活物質の界面に起きる反応のみに切り分けること ができる.2点目としては配向制御により反応面を固定でき、表面状態を配向まで精密に制 御できる点である.

以上より本節ではモデル実験として PLD 法によってナノスケールで強誘電体 SEI 膜の構造を制御した二次元積層正極膜を作製・電池評価を行う.すでに PLD 法によって BT を作製できることが分かっている[9].さらに担持状態を全面被覆ではなく島状に担持できることも報告されている[10].この検証実験では活物質と電解液界面のみに着目できるため,誘電体人工 SEI が容量改善に及ぼす影響についても詳細に検証できると期待した.

#### 3.5.2. PLD 法によるナノ積層正極膜の成膜

PLD 法を用いた薄膜作製は東京工業大学フロンティア材料研究所と共同で行った. 7.5× 7.5 mm<sup>2</sup>の(100)SrTiO<sub>3</sub>(ST)基板上に集電体層として SrRuO<sub>3</sub>(SR)と活物質層として LC を積層 させ,エピタキシャルな膜を作製した.この際,LC ナノ薄膜は Li の挿入脱離活性が高い (104)面[1]に成長させた.さらに LC 上に強誘電体 BT の極薄膜を堆積した.図 3.5.1 に積層 正極膜のモデルを示す.この際,BT 層無し(LC-bare),BT 層の膜厚を 2~3 nm としたベタ膜 (BT-planar-2nm, -3nm)および BT ドット膜(BT-dot)とした試料を作製した.表 3.5.1 に各層の 成膜条件を示す.また XRD により相同定,SEM により表面構造,FIB(Focused Ion Beam)によって薄膜化した試料を用いて HAADF-STEM による積層正極膜の断面構造を観察した.

## 3.5.3. ナノ積層正極膜の特性評価

作製した膜が期待通りの組成になっているかどうかを確認するために X 線回折 (XRD)(Smartlab, RIGAKU)にて相同定を行った. さらに, BT の担持状態が希望通りであるか を確認するために SEM による表面観察を行った.

積層薄膜の各層の膜厚を測定するために,透過型電子顕微鏡(TEM)(JEOL, JEM-2100F)により断面観察を行った.まず,LC-bare 膜と BT-planar 膜に FIB(Focus Ion Beam)(JEOL, JIB-4500)処理を行い,TEM 用試料を作製した.その後,STEM,HAADF-STEM による断面観察,エネルギー分散型 X 線分光器(EDS)による元素分析,電子線回折(ED)により結晶構造分析を行った.

電池作製時には事前にイオンスパッタリング装置(QUICK-COATER, SANYU-DENSHI)を 用いて積層正極膜に金スパッタリングを行い,コーティングされた Au を集電体とした.金 スパッタリングは両面を 10 分間,4mA で行い,表面は 7.0×7.0mm<sup>2</sup> 程度活物質層を露出さ せた.また,パウダー系における電池作製条件を揃えるため,集電体をコーティングした後 に 1 晩真空乾燥させた. 充放電試験を行う電池として,2032 型のコインセルを用いた. 図 3.5.2 に作製した積層正極膜を用いたコインセルのモデル図を示す.コインセル作製はパウ ダー系と同様,Ar 雰囲気下のグローブボックスで行った.また,正極以外の部材はパウダ ー系と同様のものを使用した.具体的には負極に金属リチウム(本条金属株式会社),電解液 には 1mol/L LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC (3:7 v)(キシダ化学),セパレータにはガラス繊維ろ紙(GE ヘル スケア・ジャパン)を用いた.

充放電試験は,充放電評価装置(TOSCAT, TOYO)を用いて行った. 測定電位範囲は 3.3-4.2V とし,充放電レートは 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100C を各 5 サイクル行った(1C は 1 時間満充 放電, 100C は 36 秒満充放電). 活物質 LC の理論容量は 160mA/g とした(1C=160mA/g). 活 物質 LC 量は, LC 層の膜厚を 150nm と仮定し,各積層正極膜の表面積, LC の理論密度 5.057g/cm<sup>3</sup>から算出した.

# 3.5.4. 積層正極膜における出力特性

XRD の結果を図 3.5.4 に示す.まず,図 3.5.4-(a)よりそれぞれの試料において基板である ST(100),(200),(300)と電気伝導層である SR(100),(200),(300)のピークが確認できた.LC(104) のピークは SR(200)の回折ピーク位置と近く重なっていたため 20=44~47°付近を拡大した ところ(図 3.5.4-(b)),45°付近において LC(104)の回折ピークの肩が確認された.ここまで ST,SR,LC層の回折ピークは検出されたが,今回誘電体人工 SEI として採用した強誘電体 層である BT のピークは確認できなかった.これは,BT の膜厚はシングルナノであり,全 体量に対して非常に少ないため,十分な回折強度を得ることができなかったと考えられる.

図 3.5.5 にそれぞれの表面 SEM 像を示す. 図 3.5.5 (a)に示した BT-planar 膜の表面 SEM 像 から BT は膜表面を全面的に覆っていることが分かった. また粒界が確認できたことから, BT-planar 膜は多結晶ライクに LC 層上へ堆積していることも分かった. 一方, 図 3.5.5 (b)に 示した BT-dot 膜では, 白い部分が点在しており, BT がドット状に堆積していることが確認 できた. この SEM 像より BT ドットの結晶サイズは 10nm 程度であることも推測できる.

図 3.5.6-(a),(b)に LC-bare 膜の断面 STEM 像を示す. 図 3.5.6-(a)は低倍率での断面像だが基板の ST 上に 2 つの層が堆積しているのが分かった. さらに高倍率の断面像(図 3.5.6-(b))より電気伝導層である SR 層は約 40nm, 活物質層である LC 層は約 130nm であることが明らかになった. また,図 3.5.6-(c)に EDS による元素分析の結果を示す. 各画像は O, Co, Sr, Ti, Ru 原子の元素マッピングを表している. この結果,LiCoO<sub>2</sub>,SrRuO<sub>3</sub>,SrTiO<sub>3</sub>の各層に存在する元素をそれぞれ示していることから,積層正極膜は狙った組成で成膜できていることが確認できた.

また. LC-bare 膜において電子線回折による結晶構造の解析結果を図 3.5.7 に示す. 図 3.5.7-(a)は LC 層のみ, (b)は LC/SR/ST 層全体での電子線回折のパターンである.まず,図 3.5.7-(a),(b)いずれの回折斑点をみても格子状に配列していることが分かった.これより積層膜は 単結晶であり,エピタキシャル成長していることが確認できた.得られた回折パターンにお いて原点と格子点の距離を測定し,面間隔を求めたところ LC は(104)面,ST は(100)面とお およそ一致することが分かった.これは図 3.5.4 で示した XRD 回折による相同定の結果と 一致するため,配向制御できた膜であると考えられる.

同様に BT-planar 膜においても STEM による断面観察と EDS により元素分析を行った. 図 3.5.8-(b)に示したように断面は LC-bare 膜の膜厚と同程度であることが分かった. BT 層 については図 3.5.8-(c)の Ti 元素のマッピング画像より,最表面の層に薄く Ti 元素が存在し ていることから確認できた. EDS による元素分析をすることで BT-planar 膜の最上層には BT が堆積していることが確認された. さらに BT 層の膜厚および膜構造を調べるために, 原子分解能のある HAADF-STEM を用いて断面観察を行った. 図 3.5.9 に BT 層の HAADF-STEM 断面像を示す. この断面像より BT 層では BT 原子が規則的に配列していることから, 活物質層と同様に BT 層もエピタキシャルな結晶膜を形成していることが分かった. さらに この BT 層は約 8 単位格子分, すなわち約 3.3nm 堆積していることが分かった. 以上より PLD 法によって作製された積層膜において,誘電体層として導入した BT 層はシングルナ ノスケールで膜厚を制御・成膜できていることが確認できた.

図 3.5.10 に LC-bare, BT-planar-2nm, BT-planar-3nm, BT-dot の積層正極膜を用いて作製し たコインセルによる充放電試験の結果を示す.まず,それぞれの試料の初期容量は約 90~ 110mAh/g となり,仮定した容量(160mAh/g)よりも低い値であることが分かった.これは, LC 層の膜厚が仮定した 150nm よりも小さくなっているため,活物質量が十分でないことが 要因であると考えられる.過小評価になっているものの各試料の初期容量は同程度であっ たことからこのまま比較を行った.LC-bare は充放電レートが上がるにつれ容量が下がって おり,50C(72 秒満充放電)時では容量は得られなかった.また,BT-planar-2nm, 3nm は各充 放電レートにおいて LC-bare よりも容量が低下していることが分かった.一方 BT-dot では 50C 以上の充放電レートにおいても容量が得られており,急速充放電特性に優れていること が分かった.また,容量保持率(初期容量に対する容量)は,25 サイクル目(20C)において LCbare が 64%であるのに対し,BT-dot は 86%と高い値を示した.

この充放電試験の結果より,各積層正極膜のLiイオンの拡散パスについて考察する.ま ずLC-bareについては充放電サイクルが進むにつれ,活物質由来SEIが生成し膜表面全体を 覆ってしまうと考えられる.通常,LiイオンはこのSEIの中を移動し電解液へ拡散すると されている.急速充放電時,容量が得られなかった要因としては,このSEIによって正極素 反応の1つであるSEI中の拡散抵抗が増大したことにより出力特性が低下したためだと推 察した(図3.5.11-(a)).

また、BT-planar-2nm、3nmでは、絶縁体のBTが膜表面全体を覆っている.LC-bareでは電 解液との反応により活物質由来のSEIが生成するが、BT-planar 膜では電解液との接触を抑 えられている.そのためSEIの生成によるLiイオン拡散の阻害はほとんど起こらないと考 えられる.しかし高レート容量はLC-bareと同様に得られなかった.この要因として、既存 報告では人工SEIをアモルファス状態で担持していることから、人工SEI中をLiイオンが 拡散できるが、この検証実験ではBTを多結晶ライクに担持している.さらにBTは絶縁体 でありLiイオン導電性はほぼないため、既存報告とは異なり人工SEI中を拡散できない、 っまりLiイオンの拡散が制限されていると考えられる.しかし低レートにおいて容量を得 られていることからLiイオンの拡散がどこかで起きていると予想できる.そこで我々は図 3.5.5-(a)よりBT-planar 膜のLiイオン拡散パスはBTの粒界などであると考察した.(図3.5.11-(b)).これらの2試料を比較したとき、BT-planar 膜の容量はLC-bareよりも低かったため、 活物質由来SEI中のLiイオン拡散よりもBTの粒界でのLiイオン拡散の方が遅い、つまり 律速になりやすいことが判明した.つまり、BT-LC界面はLiイオン拡散が少ない反応不活 性面であることがこれらの結果より想定された.

これに対して BT-dot の場合, BT のドットが堆積している BT/LC 界面は先ほどの BT-planar 膜と同様,反応不活性面であることが考えられる.そのことを考慮すると電解液と活物質における反応面積は LC-bare よりも小さくなっているはずである.それにもかかわらず高レー

ト時の容量は LC-bare よりも高い値を示しており, BT-dot において劇的に出力特性が向上することが分かった. これはつまり LC-bare にはなかった Li イオンの拡散パスが存在している可能性が考えられる.

一般に、導体では曲率の高いところに電荷が集中しやすいとされている. LIB 内部におい て電解液のようなイオン伝導体でも曲率の高い部分では電荷が集まりやすくなっていると 考えられる. つまり、Liイオンが活物質/電解液界面で発生する挿入/脱離反応の際も、電荷 が集まりやすい曲率の高い部分で Li イオンの挿入/脱離反応が優先されることが考えられ る. BT-dot 膜では、LC-bare にはない誘電体—活物質—電解液からなる三相界面という曲率 の高い部分が存在している. この三相界面は Li イオンの挿入脱離反応が優先的に起こる部 位、すなわち Li イオンの優先拡散パスとなると推察した. また、三相界面で電荷が集中し ているのであれば、それに伴い誘電体の誘電分極も大きくなり、それに伴い発生した電気的 双極子モーメントによって Li イオンを引き寄せる効果もそこで増大することが予想できる. 以上より、BT-dot においては誘電体—活物質—電解液からなる三相界面付近に Li イオンの 優先拡散パスが存在するため、急速充放電特性が向上した可能性が考えられる(図 3.5.11-(c)). 参考論文

- [1] Z. Quan, T. Osokoshi, N. Sonoyama, J. Alloy. Compd., 541, 137 (2012)
- [2] S. Takeuchi, H. Tan, K. K. Bharathi, G. R. Stafford, J. Shin, S. Yasui, I. Takeuchi, L. A. Bendersky, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 7901 (2015)
- [3] T. Tsuruhama, T. Hitosugi, H. Oki, Y. Hirose and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Express.*, 2, 085502 (2009)
- [4] T. Ohnishi and K. Yakada, Appl. Phys. Express., 5, 055502 (2012).
- [5] R. Huang, T. Hitosugi, C. A. J. Fisher, Y. H. Ikuhara, H. Moriwake, H. Oki and Y. Ikuhara, *Mater. Chem. Phys.*, 133, 1101 (2012).
- [6] H. Xia and Li Lu, Electrochim. Acta., 52, 7014 (2007)
- [7] H. Xia, L. Lu, Y. S. Meng, and G. Ceder, J. Electrochem. Soc., 154, A337 (2007).
- [8] H. Tan, S. Takeuchi, K. K. Bharathi, I. Takeuchi, and L. A. Bendersky, ACS Appl. Mater. Interfaces., 8, 6727 (2016).
- [9] K. Yoshiizumi, T. Tai, M. Nishide, H. Shima, H. Funakubo, K. Nishida, and T. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 54, 035501 (2015).
- [10] I. Ka, V. Le Borgne, D. Ma, and M. A. El Khakani, Adv. Mater., 24, 6289 (2012).
- [11] S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, K. Chajima, <u>Y. Yoshikawa</u>, Y. Majima, T. Taniyama, and M. Itoh, *Nano Letters.*, in press



図 3.5.1 積層正極膜モデル図

表 3.3.1 PLD 法による各積層の成膜条件

成朋	莫層	Target	Laser energy [mJ/pulse]	Frequency [Hz]	P (O <sub>2</sub> ) [mTorr]	基板温度 [℃]	製膜時間
S	R	SrRuO₃	35	10	50	650	10 [min]
L	.C	Li <sub>1.6</sub> CoO <sub>2</sub>	13	10	200	600	120 [min]
BT Do	Planar	r Batio	12	Ę	20	600	2nm : 60 [sec]
		15	5	20	000	3nm : 90 [sec]	
	Dot	$BaTiO_3$	24	2	2000	600	2 [min]



図 3.5.2 コインセルモデル





図 3.5.5 (a) BT-planar 膜, (b) BT-dot 膜における SEM 画像(Top-view)



図 3.5.6 未処理 LC 膜の断面 STEM 像 (a) 50k, (b) 500k, (c) EDS による元素マッピング画像



(b)LC/SR/ST層



図 3.5.7 TEM による電子線回折パターン (a) LC 層のみ, (b) LC / SR / ST 層



図 3.5.8 BT-planar 膜の断面 STEM 画像 (a) 50k, (b) 500k, (c) EDS による元素マッピング画像



図 3.5.9 断面 HAADF-STEM 像





(b)







## 3.6. 有限要素法を用いた電流密度計算

#### 3.6.1. 目的

前節で行った PLD 法を用いたモデル化実験の結果から,誘電体一活物質一電解液の三相 界面において Li イオンの優先拡散パスが存在する可能性が示唆された. この可能性の確立 には前章の実験的結果のみでは不十分である. そこで計算的にも三相界面における Li イオ ン優先拡散パスを検証するために有限要素法による電流密度計算を行った. 有限要素法と いうのは,数値解析手法の一つである. 方程式が定義された領域を要素に分解し,各要素に おける方程式をガラーキン法やレイリー・リッツ法を適用し近似する[1]. この解析手法を 電極界面の電磁界解析に利用することで,電流密度計算を行った. すでに有限要素法を用い て電磁界シミュレーションモデルなどは1970年頃より報告されている[2]. この手法により, 実験では困難であった単独の BT ドットからなる三相界面について検討ができるため, BTdot の試料で大幅に急速充放電特性が向上した要因についてより詳細に調べることができる と期待できる.

## 3.6.2. 計算モデルのパラメータ

有限要素法による電流密度計算は高周波 3 次元電磁界解析ソフトウェアである ANSYS® HFSS<sup>TM</sup>(ver. R17.1)を使用した. この解析には岡山大学工学部 電気通信系学科 光電磁波工 学研究室の豊田啓孝教授にご協力していただいた. 図 3.6.1 に実際の電池状態を簡略化し作 製した計算モデルを示す. LiCoO<sub>2</sub>の厚さは 150nm, BaTiO<sub>3</sub>の厚さを 10nm, SEI の厚さとし て 2nm とした. 材料パラメータとして,電解液を比誘電率  $\varepsilon_r = 1$ ,導電率  $\sigma = 0.01$  S/cm, 誘 電体は BaTiO<sub>3</sub> とし,比誘電率  $\varepsilon_r = 10$ -1000,誘電損失 tan $\delta = 0.01$  (1.0%),活物質は LiCoO<sub>2</sub> と して比誘電率  $\varepsilon_r = 25$ ,導電率  $\sigma = 10^{-3}$  S/cm とした. さらに印加電圧(正負極間電圧)を 0.5V と し,解析周波数を 10Hz とした. さらに解析時間の削減のため,計算モデルを 1/4 に切断し たものを用いた.

# 3.6.3. 電流密度分布における比誘電率の効果

図 3.6.2 に電磁界計算による電流密度分布に結果を示す. 画像において赤く示されている 部分は電流密度の分布が高いことを表している. 表面像, 断面像いずれの像においても BT と LC, 電解液が交わる部分, すなわち三相界面付近で電流密度分布が高くなっていること が分かった. 特に断面像では, 三相界面付近に近づくにつれて電流密度分布が大きくなって いるのが明らかであり, そこから離れた点では分布は一様であった. また BT の上方, 下方 には電流密度分布が小さくなっていた. これは BT が絶縁体であるため, このような分布に なったと考えられる. 表面像の BT 周辺に分布が大きいところと小さいところが混在してい た. これは, 計算時間を削減するためにメッシュ(計算のため三次元空間を切り分けるとき の格子)を粗くしたためであり, メッシュを細かく設定することで対称性のある分布が得ら れると考えられる.

図 3.6.3 に誘電率を 10 から 500 まで変化させたときの電流密度分布を示す.この結果より,誘電率増大に伴い誘電体/活物質/電解液の三相界面において電流密度が増大することが計算的に判明した.

電磁界ソフトウェアを用いた電流密度分布の計算結果,三相界面付近で電流密度分布が 大きくなることが分かった.ただし,今回の計算モデルには実際の正極界面に存在する電気 二重層が存在しない簡便なモデルであること,さらに正極界面近傍で発生する正極素反応 が考慮されていない.そのため,この解析結果のみでは電池内部においても活物質表面上に 点在する BT ドットの周辺には電界が集中し,Li イオンの挿入脱離反応が活発に起こって いると断言するには不十分である.しかし前節の結果を踏まえると,やはり三相界面付近で Li イオンの挿入脱離が円滑化することが出力特性改善の要因である可能性が高いことが示 唆された.

【参考論文・書籍】

[1] CAD CAE 研究会(編)「有限要素法解析ソフト ANSYS 工学解析入門」,理工学社 (2006)

[2] J. H. Coggon, *Geophysics.*, 36 132 (1971).





表 3.6.1 各レイヤーの物性値

	材質	誘電率 ɛ <sub>r</sub>	導電率 σ [S/m]	tan σ
電解液	$LiPF_6$	1	1	-
誘電体	BaTiO₃	10-500	0	0.01
活物質	LiCoO <sub>2</sub>	25	0.1	-


図 3.6.2 BT の誘電率が ε=100 のときの電磁界計算における計算モデル



図 3.6.3 誘電体/活物質/電界液の三相界面における電流密度分布の誘電率依存性

# 3.7. 三相界面密度が出力特性に与える影響

#### 3.7.1. 目的

この節では前節までに判明した正極活物質―誘電体―電解液の三相界面が R<sub>at</sub>低減に影響 していることをパウダー系でも確認することにした.しかし第 2 章で用いたゾルゲル法を 基とした液相合成法では STEM-EDS の結果からも明らかであるように担持 BT が大小様々 な粒子径で正極活物質上に不均一に担持している点,さらに Ba 源と Ti 源の量的つり合い はそれぞれの秤量値に依存するため作製するたびに BT の組成がわずかに変化してしまい, ロット間差がある.そのため三相界面密度をある程度制御した複合正極作製はゾルゲル法 では困難であると判断した.そこで通常均一膜生成に利用されるほど均一分散性の高い方 法である金属有機化合物分解法 (Metal Organic Decomposition, MOD 法)を新しく導入した. これにより担持 BT の組成及び粒子径のバラつきを抑えつつ正極活物質上に均一に担持す ることで、ゾルゲル法で作製した複合正極よりも三相界面密度を増大した複合正極作製が 可能ではないかと期待した.MOD 法は金属前駆体としてオクチル酸塩を用いた誘電体及び 圧電体酸化物の平面層を合成する方法としてよく用いられている[1-8].この方法で用いる MOD 液には金属前駆体がオクチル酸塩として希望する組成通り液中に分散している.これ により問題点であった BT の組成ずれ及び、低分散性からなる不均一な BT 担持の抑制に効 果的かつ、三相界面密度向上した複合正極の作製が可能であると判断した.

#### 3.7.2. MOD による複合正極の作製

作製フローを図 3.7.1 に示す. BT 添加量は LC に対し 1mol%とした. MOD 法で試料合成 する際に用いる MOD 液は市販品(豊島製作所)を用いた. この MOD 液には溶媒としてオ クチル酸と 1-メトキシ-2-プロパノール,金属前駆体としてオクチル酸バリウムとオクチル 酸チタニウムを用いており,これらは BT 濃度が 3.848wt%になるよう調整されている. オ クチル酸バリウムとオクチル酸チタニウムは図 3.7.2 のような長いアルキル基を持っており, 上記に示した有機溶媒へ高い溶解性を示す.

事前実験でこれらの金属酸塩は 200-250℃で液相であることがわかった. この結果, これ らオクチル酸化合物は前章で用いた酢酸バリウムに比べ非常に低い融点を持っていること を示している. これらオクチル酸塩の融点がオクチル酸の沸点(227℃)よりも近いもしくは 低いということは,溶媒の蒸発による凝集した結晶粒子の分離なしでオクチル酸塩の分解 温度で液相が固相へ変化することを示している. 有機溶媒への高溶解性とこれら金属オク チル酸塩の比較的低い融点は穏やかな金属分解 BT の結晶化を生むので均一な膜を得るこ とができる. さらにオクチル酸塩の溶質は金属アルコキシドを含んだ溶質よりも空気雰囲 気下で特に安定であるため担持 BT の Ba と Ti の化学量論比がより 1 に近づくと考えられ る.

## 3.7.3. 複合正極の特性評価

MOD 法を用いて作製した複合正極 (以下 MOD 複合正極という)の XRD 結果を図 4.1.3 に示す. BT の最も高いピークである 32°のピークは MOD 複合正極の方が鋭くなった.これは MOD 複合正極で担持した BT の方がゾルゲル法を基とした液相合成法で作製した複合正極 (以下ゾルゲル複合正極という)よりも結晶化が進んでいることを示している.同熱処 理温度にも関わらず担持 BT の結晶化が進んだのは,BT が LC 上に均一に存在したため,活物質内の Li によるフラックス効果を受けやすくなったためであると推察した.

図 3.7.4 に MOD 法を用いて作製した複合正極の STEM-EDS を示す. XRD の結果より BC などの不純物相は存在しない. EDS の結果より Co K (緑色), Ba L (赤色)のマッピング箇所 が分かれていることから,活物質と担持 BT はゾルゲル複合正極同様に二相分離であること が確認できた.

図 3.7.5 に MOD 複合正極とゾルゲル複合正極の担持 BT 状態を比較した STEM を示す. 図から明らかであるように, MOD 複合正極において担持 BT の均一分散化に成功した. さ らに図 3.7.6 に MOD 複合正極とゾルゲル複合正極で担持した BT 粒子径の分布を示す. こ の結果から明らかであるように MOD 複合正極においてゾルゲル複合正極よりも担持 BT 粒 子径が狙い通り均一化した. さらに MOD 複合正極では担持 BT の平均粒子径は 23.3nm で あるのに対し, ゾルゲル複合正極では 44.4nm であった. これは MOD 法の特徴である前駆 体分散性の高さと反応性の穏やかさによるものである. つまりゾルゲル複合正極における 担持 BT の凝集は試料作製段階において酢酸バリウムのような低温で有機溶媒に溶解しに くい原料を出発源にしたことによって前駆体分散性が低くなっていたためであることが示 された.

## 3.7.4. 出力特性における三相界面密度の効果

図 3.7.7 に MOD 複合正極とゾルゲル複合正極,未処理 LC の電池評価結果を示す.電池 評価時の C レートを 10C までとしていたが,更なる高レート特性も評価するために 50C (満 充放電時間:72秒)という超高レートまで評価を行った.その他電池評価条件は前章同様で ある.未処理 LC は 50C においてその他電池評価条件は前 C よりも高レートにおいて急激 にレート特性が低下し,50C ではほとんど 0mAh/g であった.一方 BT 担持試料では高レー トにおいても高い容量保持率を発揮した.

表 3.7.2 として各試料の初期放電容量 (0.1C) と 40 サイクル目(20C・5 サイクル目), 45 サ イクル目 (50C・5 サイクル目)を示した.表より初期容量はどの試料も同容量(180-190 mAh/g) であるが, 40 サイクル目, 45 サイクル目では明らかに未処理 LC(13.8mAh/g, 0.98mAh/g) と BT 担持品(110-130mAh/g, 30-50mAh/g) で大きな差が生まれた[9-11]. さらに BT 担持品でも MOD 複合正極の方において更なる出力特性改善に成功した. この要因は STEM-EDS の結 果より MOD 複合正極での担持 BT (以下 MOD 担持 BT という) 粒子径は 23.3nm であり, これはゾルゲル複合正極での担持 BT (以下ゾルゲル担持 BT という)に比べて 48%も粒子径 が減少していた. つまり MOD 担持 BT の粒子径低下によって、BT 添加量がゾルゲル担持 BT と同等であるが,より多くの BT 粒子を担持することができたことが効いている. さら にゾルゲル担持 BT では BT 上に BT が担持している構造,つまり直接 LC に担持していな い BT の割合が MOD 担持 BT よりも多いことから,MOD 担持 BT の方がより高レート特性 改善につながるように BT が担持されていることも判明した.この結果より,BT 添加量が 同様の場合は活物質/誘電体/電解液の三相界面密度が多いほど特性向上につながる可能性 が示唆された.図 3.7.8 に今回の結果から考えられる特性向上メカニズムの模式図を示す. 凝集が多いゾルゲル担持 BT よりも,均一かつ分散して担持した MOD 複合正極では活物質 一誘電体一電解液の三相界面密度が多い.したがって誘電体の Li イオン移動アシスト効果 が MOD 担持 BT でさらに発揮されたため,MOD 複合正極において更なる特性改善に成功 できた. 参考論文

- [1] M. Ohmukai, T. Nakagawa, M. Kamano, N. Uehara, J. Mater. Sci, Chem, Eng., 2, 41 (2014)
- [2] T. Uchiyama, S. Watanabe, T. Tachiki, and T. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 7849 (2007).
- [3] D. Gallagher, F. Scanlan, R Houriet, H. J. Mathieu and T. A. Ring., J. Mater. Res., 8, 3135 (1993).
- [4] D. Z. Zhang, X. J. Zheng, X. Feng, T. Zhang, J. Sun, S. H. Dai, L. J. Gong Y. Q. Gong L. He. Z. Zhu, J. Huang and X. Xu., *J. Alloys Compd.*, **504**, 129 (2010).
- [5] H. Zhu, J. Miao, M. Noda and M. Okuyama, Sens. Actuators, A, 110, 371 (2004)
- [6] T. Ishibashi, A. Mizusawa, M. Nagai, S. Shimizu, and K. Sato, J. Appl. Phys., 97, 013516 (2005).
- [7] C. Chen, W. Zhu, T. Yu, X. Chen and X. Yao, Appl. Surf. Sci., 211, 244 (2003).
- [8] S.-Y. Chen and I-W. Chen, Jpn. J. Appl. Phys., 25, 7A (1997).
- B. Banov, A. Momchilov, A. Trifonova, and B. Puresheva, in *Materials for Lithium-Ion Batteries*, ed. C. Julien and Z. Stoynov (Springer, Dordrecht, 2000) *NATO Science Series*, Vol. 85, p. 555.
- [10] Y. Takahashi, S. Tode, A. Kinoshita, H. Fujimoto, I. Nakane, and S. Fujitani, J. Electrochem. Soc., 155, A537 (2008).
- [11] G. T. K. Fey, C. L. Hsiao, and P. Muralidharan, J. Power Sources., 189, 837 (2009).



図 3.7.1 MOD 法による液相合成法作製フロー



図 3.7.2 MOD 液中の金属錯体と LC との接触図



図 3.7.3 MOD 法とゾルゲル法での BT-LC 複合正極の XRD



図 3.7.4 MOD 法を用いて作製した複合正極の STEM-EDS



図 3.7.5 (a) MOD 法 (b)z ゾルゲル法により作製した BT—LC 複合正極における STEM による LC 粒子表面拡大像



図 3.7.6 MOD 法とゾルゲル法で作製した担持 BT 粒子径分布



図 3.7.7 各試料の電池評価結果

表 3.7.2	各試料における放電寄る用及び容量保持率
---------	---------------------

		未処理 LC	BT—LC ゾルゲル	BT—LC MOD
	初期容量 (0.1C)	185	188	191
放電容量 (mAh/g)	40サイクル目 (20C)	13.8	108	127
	45サイクル目 (50C)	0.98	32.2	55.6
容量保持率 (%)	20C	7.46	57.4	66.5
	50C	0.53	17.1	29.1



図 3.7.8 誘電体人工 SEI による容量改善モデル

## 3.8. PLD による BT ナノ粒子の担持

### 3.8.1. 目的

MOD 法によって作製した BT 複合正極はゾルゲル法で作製したそれに比べ、出力特性の 更なる改善があった.これは,MOD 法はゾルゲル法よりも前駆体の均一分散性が高いため LC 粒子により BT 粒子を均一に担持することで三相界面密度が向上したためである.本節 では前駆体の均一分散性に着目し、より均一に BT を正極活物質に担持する方法として、液 相合成法ではなく各種製膜法に着目した. 各種製膜法の中でも広く用いられている人工 SEI の製膜法として原子層堆積法(Atomic Layer Deposition, ALD)がある[1]. ALD 法は製膜法の 中で高アスペクト比の基板に対する均一製膜性が最も高い.一方製膜可能な材料は ALD 法 に使用できる前駆体が限られているため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような単純酸化物しか製膜できないとい う問題点がある. 本研究では BT のような高誘電率材料の界面層導入による効果の検証を目 的としているため、ALD 法による製膜は不適であった. そこで物理気相蒸着法の一種であ るパルスレーザーデポジション法(Pulsed Laser Deposition, PLD)を導入することにした. PLD 法は ALD 法よりも高アスペクト比を持つ基板に対する均一製膜性が多少劣るものの,パル ス数の変更により膜厚制御が容易である. さらに成膜・成長パラメータが自由に設定できる ため多種酸化物を製膜が可能だ[2-11]. 実際に PLD 法では BT 薄膜形成実績がある. 本節 では活物質上に BT をより均一担持可能な手法として PLD 法を導入し, 更なる出力特性の 向上を目指す.

PLD 法を導入するにあたり、ケベック先端科学技術大学院大学(INRS)に所属する My Ali El Khakani 教授の研究グループとの共同で行った.

通常 PLD 法は平面基板上に製膜する手法であるため、この時点では液相合成法のように 活物質粒子表面全体に BT 被覆することはできなかった.そこでまずは正極シート上に BT を被覆することとした.正極表面に BT を被覆することで、活物質一電解液界面へ BT の導 入が可能だと考えた.

### 3.8.2. 正極シートの作製と PLD による BT 修飾

まずは正極シートの作製を行った.下地電極を Al 箔,塗布ペーストの混合比を未処理 LC: 導電助剤(Acetylene Black, AB):結着剤(polyvinylidene fluoride, PVDF)=7:2:1wt%とした.混 合ペーストを 50µm のドクターブレードを用いて Al 箔上に塗布し,角形真空定温乾燥器 DP300(ヤマト科学)で 120°C・20 分間乾燥した.乾燥後,薬包紙で塗布面を保護しつつ 8cm ×5cm に切り取った.塗布面やシート自体に傷がつかないよう梱包し, INRS へ送付した.

### 3.8.3. BT 担持した LC 正極シートの特性評価

INRS 側で PLD 法による製膜を行ってもらった. 製膜時の模式図を図 3.8.1 に示す. PLD 法ではエネルギーの強いパルスレーザーをチャンバー内の高密度に焼結したターゲットに 照射し,瞬間的に昇華させる. 昇華した物質はプルームというプラズマ状態で成膜室中の反 応ガスと衝突しながら基板に向かうことで製膜する. このとき用いたパラメータとして, レーザーフルエンス(単位面積当たりのエネルギー量)=5J/cm<sup>2</sup>, 振幅=20Hz, ターゲット-基板 間距離=5cm, ガス圧=500mTorr, 基板温度=室温, パルス数(NLP)=50, 100, 200, 500, 1000 とした. パルス数と BT 粒子径の関係を図 3.8.2 に示す. パルス数の増加に比例して BT 粒子径が増大することがわかっている. 特にパルス数の 20 から 200 間では BT 粒子径は 2.5nm から約 9.5nm まで線形に増加した. すでに SEM による画像観察で, この傾向はパル ス数 2500, BT 粒子径 30nm まで続くことが確認されている.

INRS から返送された試料のうちパルス数が 50, 100, 200 の試料の SEM 観察を行った. SEM 試料として各条件の正極シートを 3mm 角程度の大きさに切り取った. 試料台にシート 片を固定するためにカーボンテープを用いた. 通常絶縁性材料の SEM を観察するときには スパッタ法などを用いて導電体処理を行う. しかしながら, 今回は正極シートの下地電極が Al かつペースト内にも導電助剤としてカーボンが存在するため, LC は絶縁体であるものの 導電性は担保できている. そのため事前処理として導電体処理を行わずに試料乾燥のみ行 った.

図 3.8.4-1a から図 3.8.4-4b に各 PLD 処理試料表面の全体図と正極試料最表面に存在する LC 粒子表面の拡大図を示した.全体図において LC 粒子以外の部分は導電助剤として加え た AB,もしくは結着剤として加えた PVDF である.パルス数の変化による正極シート全体 への影響はは見当たらなかった.一方 LC 粒子表面の拡大図では,PLD 処理を行った全試料 で未処理 LC では存在しない小さな粒が担持していることが分かった.未処理 LC では確認 できないことからこの粒が今回 PLD 法で正極上に被覆した BT だと判断した.測定した PLD 処理試料のうち最もパルス数が多い 200 の試料では他試料に比べ被覆 BT 粒子径が大きか った.事前に調査していたパルス数と担持 BT 粒子径の関係に即している.一方パルス数が 50 と 100 のサンプルでは 50 の試料のほうがむしろ被覆した BT 量が多く見えた.PLD 法 では成膜時にターゲットから発生したプルームが基板上に雪のように降り積もることから, 局地的に担持量が想定よりも多くなってしまった可能性がある.

#### 3.8.4. 出力特性における三相界面密度の効果

INRS から返送された試料を φ 15.95mm にくり抜き, ロールプレスを行った. このときパルス数が 1000 の試料において表面剥離(図 3.8.3)が発生したため, パルス数が 50, 100, 200, 500 の試料で電池評価を行った. 電池は負極を Li 金属(本城株式会社), 電解液を 1mol/L LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC (3:7 v)(キシダ化学)とした. 充放電試験は TOSCAT(TOYO)で行った. 充放電試験

は測定電位範囲を 3.3-4.5V, 充放電共に 10C レート(1C=160mA/g)固定, 50 サイクルという 条件で行った.

図 3.8.5 に PLD 試料と比較として測定した未処理 LC、ゾルゲル法で作製した BT 担持正 極の充放電試験結果を示す.未処理 LC のみ初期容量が約 120mAh/g となり,その他試料の 初期容量は約 150mAh/g であった.しかしながら 15 サイクル目にはパルス数 50 と 100 の試 料の放電容量が未処理 LC のそれと同値になった.一方パルス数が 200 と 500 の試料は,未 処理 LC よりも特性改善したものの,BT 担持正極の性能には遠く及ばなかった.この結果 は PLD にて担持した BT がアモルファス状態であったことが起因している.アモルファス 状態の BT では高誘電率が見込めず,本研究で期待している分極によるアシスト効果が発揮 できない.そのため PLD 試料の特性改善要因は,従来の人工 SEI の効果である自然 SEI の 生成阻止及び活物質からの Co 溶出抑制による効果であると判断した.パルス数 50-100 試 料ではアモルファス BT の被覆量が少なく従来の人工 SEI による *R*<sub>ct</sub> 低減効果を十分に発揮 できなかった.一方パルス数 200-500 試料では活物質表面に従来の人工 SEI 同様の *R*<sub>ct</sub> 低減 効果が現れるほど十分に担持していた.これがパルス数 100 試料と 200 試料間の容量改善 要因である.以上より,活物質へのアモルファス BT を均一被覆する方法では劇的な容量改 善が現れなかった.これは BT の結晶化,つまり BT の誘電率が容量改善効果に重要である ことを示している. 【参考文献】

- [1] ALD (Atomic Layer Deposition) 原子層堆積技術の解説サイト, http://aldjapan.com/, (2018)
- [2] Z. Quan, T. Osokoshi, N. Sonoyama, J. Alloy. Compd., 541, 137 (2012)
- [3] S. Takeuchi, H. Tan, K. K. Bharathi, G. R. Stafford, J. Shin, S. Yasui, I. Takeuchi, L. A. Bendersky, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 7901 (2015)
- [4] T. Tsuruhama, T. Hitosugi, H. Oki, Y. Hirose and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Express.*, 2, 085502 (2009)
- [5] T. Ohnishi and K. Yakada, Appl. Phys. Express., 5, 055502 (2012).
- [6] R. Huang, T. Hitosugi, C. A. J. Fisher, Y. H. Ikuhara, H. Moriwake, H. Oki and Y. Ikuhara, *Mater*. *Chem. Phys.*, 133, 1101 (2012).
- [7] H. Xia and Li Lu, *Electrochim. Acta.*, **52**, 7014 (2007)
- [8] H. Xia, L. Lu, Y. S. Meng, and G. Ceder, J. Electrochem. Soc., 154, A337 (2007).
- [9] H. Tan, S. Takeuchi, K. K. Bharathi, I. Takeuchi, and L. A. Bendersky, ACS Appl. Mater. Interfaces., 8, 6727 (2016).
- [10] K. Yoshiizumi, T. Tai, M. Nishide, H. Shima, H. Funakubo, K. Nishida, and T. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 54, 035501 (2015).
- [11] I. Ka, V. Le Borgne, D. Ma, and M. A. El Khakani, Adv. Mater., 24, 6289 (2012).







図 3.8.2 PLD 法におけるパルス数と BT 粒子径の関係



図 3.8.3 ロールプレス後電極面が一部剥離したパルス数 1000 試料



図 3.8.4-1a バルス数 50 試料・試料表面俯瞰図



図 3.8.4-1b バルス数 50 試料・試料表面俯瞰図



図 3.8.4-2a バルス数 100 試料・試料表面俯瞰図



図 3.8.4-2b パルス数 100 試料・LC 粒子表面



図 3.8.4-3a バルス数 200 試料・試料表面俯瞰図



図 3.8.4-3b パルス数 200 試料・LC 粒子表面



図 3.8.5 PLD 試料と未処理 LC, ゾルゲル試料における電池評価結果

### 3.9. 改良 PLD による粉末活物質への BT 担持

#### 3.9.1. 目的

正極シート上に PLD 法を用いて BT を被覆したところ、本研究で期待している分極アシ スト効果が発揮されなかった.これを解決するために BT 被覆正極シートを熱処理すること で BT を結晶化しようと考えた.しかし正極シートには、加熱に弱いカーボンやポリマーが 混合されているため液相合成法時同様の 650℃熱処理が困難である.本項目では INRS 側で 新しく作製可能になった活物質粒子に BT を担持させる新 PLD 法に着目した.新 PLD 法で は従来 PLD 法と違い粒子表面だけでなく粒子全体に BT を担持することが可能である.さ らに LC は 800℃まで変質しないという優れた耐熱性を持つことを実験的に明らかにしてい る.そこで INRS 側に活物質粒子に新 PLD 法を用いてアモルファス状態の BT を担持して もらう.届いた PLD 試料を 650℃で焼成しアモルファス BT を結晶化させる.液相合成法よ りも均一性・分散性共に向上した BT 担持により更なる出力特性の改善を目指した.

### 3.9.2. 改良 PLD による粉末活物質への BT 担持

未処理 LC 粉末(日本化学工業)を INRS 側に送付した. INRS 側で PLD 法によりパルス数 (N<sub>LP</sub>)を 50k, 100k, 200k, 400k として BT を担持した. 返送された試料をそれぞれ約 1g 残 して残り 3g は 650℃で焼成を行った. 前者を未焼成品,後者と 650℃焼成品とした.

# 3.9.3. 複合活物質における特性評価

XRD にて未焼成品 4 種と 650℃焼成品 4 種全て測定し,650℃焼成品にて BT 結晶相が出 現するか確認を行った.図 3.9.1-1 から図 3.9.1-4 に未処理 LC, ゾルゲル法で作製した BT 複 合正極と PLD 処理試料ごとに比較した結果を示す.全 PLD 処理試料において LC ピークは 未処理 LC と比べほぼ変化がなかったことから PLD 前後で活物質が変性することはないこ とが確認できた.担持 BT によるピークは,未焼成品ではパルス数の大小に関わらず出現し なかった. つまり未焼成品では BT がアモルファス状態であることが確認できた.一方, 650℃焼成品ではパルス数が 100k 以上で BT(101)(110)のピークが出現した.このピークはゾ ルゲル法で作製した BT 担持正極と同様のピーク状態である. 担持 BT ピーク強度はパルス 数の増加に伴い高くなった. これより,期待していた通り 650℃熱処理による担持 BT の結 晶化に成功したことが確認できた.

SEM を用いて未焼成品 4 種と 650℃焼成品 4 種をそれぞれ SEM で表面観察を行った. 粒子 1 個の状態と活物質表面を拡大した状態の 2 つの条件で比較を行った. 未焼成品と 650℃ 焼成品で担持 BT 状態の変化について観察した. 図 3.9.2-1a から図 3.9.2-4b に未焼成品試料 の粒子 1 個の SEM 像と活物質表面拡大した SEM 像を示す. 同様に図 3.9.3-1a から図 3.9.3-4b に 650℃焼成品試料の粒子 1 個の SEM 像と活物質表面拡大した SEM 像を示す. PLD を

行う前後,焼成を行う前後において LC 粒子の大きさは特に変化がなかった. XRD の結果 も踏まえると,ゾルゲル法で作製した BT 複合正極同様 PLD 処理及び 650℃熱処理は活物 質にほぼ影響がないことが確認できた. 担持 BT 量は未焼成品ではパルス数が 50k 試料以外 ではあまり大きな変化は見られなかった. 一方 650℃焼成品ではパルス数が 50k 試料と 100k 試料ではほぼ同様の担持状態であったが, 100k から 200k にかけて担持 BT 量が大きく差が あるように見える. そして 400k では母材表面に無数の BT 粒子が担持していた. さらに担 持 BT の粒子径は未焼成品よりも 650℃焼成品の方が大きくなっていた. これは 650℃焼成 により担持 BT が結晶化のときに粒成長したからだと考えられる.

## 3.9.4. BT 担持量と出力特性の相関性

未焼成品4種と650℃焼成品4種の正極シート作製を行った.条件は前項目・実験手順の ①正極シート作製方法と同様である.作製したシートを電池評価のためにφ15.95mm でく り抜き,ロールプレスを行った.3.8節とは異なり,ロールプレス時にペースト塗布面が剥 げる試料は存在しなかった.そのため全試料の電池評価を行った.電池評価条件は前項目と は異なる条件で行った.具体的には.1C=160mA/gとし,0.1C・2サイクル,0.2C,0.5C各 1サイクルずつ行い,その後1Cから100Cまでは5サイクルずつ行った.最後0.1Cをもう 一度2サイクル行い合計41サイクルの条件とした.測定電位範囲は3.3-4.5Vとした.

図 3.9.4 に未焼成品及び 650℃焼成品である PLD 処理試料の充放電試験結果を示す.比較 のため未処理 LC, ゾルゲル法で作製した BT 複合正極を同条件で測定を行った.未処理 LC に比べ未焼成 PLD 試料はある程度の容量改善があった.一方,650℃焼成 PLD 試料ではゾ ルゲル法で作製した BT 複合正極とほぼ同等の特性改善があった.特にパルス数が 100k の 試料は 50C においてもゾルゲル法で作製した BT 複合正極同等の放電容量であった.この 電池評価結果を基に PLD 試料における初期容量と高レート(5C,10C,20C)での放電容量を 表 3.9.1 にまとめた.未焼成品と 650℃焼成品で高レート特性に最も差が開いた 20C(満充放 電時間 3 分)では未焼成品 100k 試料の放電容量は 67.1mAh/g であったのに対し 650℃焼成品 100k 試料は 118.8mAh/g であった.この熱処理有無による約 1.8 倍の容量改善は BT の結晶 化に従い分極アシスト効果が発現したためだと考えられる.

さらに PLD 処理試料の容量保持率を図 3.9.5-1 と図 3.9.5-3 に示す.未焼成品はパルス数 による特性差はほぼなかった.一方,650℃焼成品において最も特性が改善した 100k では, 20C において他 650℃焼成品よりも特性改善割合が顕著であった.つまり今回の系では,パ ルス数 100k 試料が最適な BT 担持量であると結論付けた.未処理 LC とゾルゲル複合正極 の容量保持率と PLD 処理試料のそれを C レート毎に比較した結果を図 3.9.6-1 から図 3.9.6-3 に示す.未焼成 PLD 処理試料は未処理 LC に対しパルス数の大小に関わらず一定の容量 改善だった.さらに未焼成品では XRD より BT のピークが出現しておらず,SEM 観察より BT 担持状態に大きな違いが見られなかった.これらの結果を踏まえると,アモルファス BT がパルス数に関わらず同じ状態で担持されているため,未焼成品の特性改善はパルス数に 関わらず一定だと考えられる.一方,650℃焼成 PLD 処理試料の高レート特性はゾルゲル法 で作製した BT 担持正極における高レート特性と同等の性能である(図 3.9.7-1 から図 3.9.7-3).特にパルス数が 100k 試料ではどの C レートでもゾルゲル法で作製した BT 複合正極と 容量保持率が一致していた.他 PLD 試料では 50k 試料は 5C~20C において他 650℃焼成品 よりも特性が劣っていた.これは担持 BT 量が十分でなかったためだと考えられる.一方パ ルス数が 200k と 400k 試料は 5C では 100k 同様の容量保持率を有していたが、C レートが 上昇するにつれ容量保持率が低下した.これは C レート上昇に伴い担持 BT による分極ア シスト効果よりも担持 BT 面下に存在する Li イオンの移動を阻害する効果が上回ったので はないかと推察した.



図 3.9.1-1 パルス数 50k 試料における焼成前後の XRD 結果



図 3.9.1-2 パルス数 100k 試料における焼成前後の XRD 結果



図 3.9.1-3 パルス数 200k 試料における焼成前後の XRD 結果



図 3.9.1-4 パルス数 400k 試料における焼成前後の XRD 結果



図 3.9.2-1a 未焼成であるパルス数 50k 試料の1粒子図



図 3.9.2-1b 未焼成であるパルス数 50k 試料の活物質表面拡大図



図 3.9.2-2a 未焼成であるパルス数 100k 試料の1粒子図



図 3.9.2-2b 未焼成であるパルス数 100k 試料の活物質表面拡大図



図 3.9.2-3a 未焼成であるパルス数 200k 試料の1粒子図



図 3.9.2-3b 未焼成であるパルス数 200k 試料の活物質表面拡大図



図 3.9.2-4a 未焼成であるパルス数 400k 試料の1粒子図



図 3.9.2-4b 未焼成であるパルス数 400k 試料の活物質表面拡大図



図 3.9.3-1a 650℃焼成したパルス数 50k 試料の1粒子図



図 3.9.3-1b 650℃焼成したパルス数 50k 試料の活物質表面拡大図



図 3.9.3-2a 650°C焼成したパルス数 100k 試料の1粒子図



図 3.9.3-2b 650°C焼成したパルス数 100k 試料の活物質表面拡大図



図 3.9.3-3a 650°C焼成したパルス数 200k 試料の1粒子図



図 3.9.3-3b 650℃焼成したパルス数 200k 試料の活物質表面拡大図



図 3.9.3-4a 650°C焼成したパルス数 400k 試料の1粒子図



図 3.9.3-4b 650℃焼成したパルス数 400k 試料の活物質表面拡大図



図 3.9.4 PLD 試料と未処理 LC, ゾルゲル試料における電池評価結果

表 3.9.1 P	LD 試料における	る各レー	トの放電容量	(上)	未焼成品,	(下)650	C焼成品
-----------	-----------	------	--------	-----	-------	--------	------

放電容量					
(mAh/g)	50k	100k	200k	400k	
初回サイクル	185.5	181.1	179.9	185.8	
5C	133.6	135.6	131.0	125.7	
10C	106.9	109.1	106.3	109.3	
20C	69.7	67.1	64.5	63.1	
放電容量	650℃焼成品				
(mAh/g)	50k	100k	200k	400k	
初回サイクル	194.3	183.9	186.6	188.7	
5C	152.9	157.1	158.5	159.2	
10C	130.5	142.6	139.7	139.0	



図 3.9.5-1 未焼成試料の 5C(青色), 10C(緑色), 20C(赤色)における初期容量に対する容 量保持率



図 3.9.5-2 650℃焼成品試料の 5C(青色), 10C(緑色), 20C(赤色)における初期容量に対す る容量保持率



図 3.9.6-1 未処理 LC と未焼成試料の 5C(青色)における初期容量に対する容量保持率の 比較



図 3.9.6-2 未処理 LC と未焼成試料の 10C(緑色)における初期容量に対する容量保持率の比較


図 3.9.6-3 未処理 LC と未焼成試料の 20C(赤色)における初期容量に対する容量保持率の比較



図 3.9.7 -1 未処理 LC, ゾルゲル試料と比較した 650℃焼成試料の 5C(青色)における初期容 量に対する容量保持率



図 3.9.7-2 未処理 LC, ゾルゲル試料と比較した 650℃焼成試料の 10C(緑色)における初期容 量に対する容量保持率



図 3.9.7-3 未処理 LC, ゾルゲル試料と比較した 650℃焼成試料の 20C(赤色)における初期容 量に対する容量保持率

# 3.10. 結言

出力特性改善メカニズムを明らかにした.まずは我々が期待する Ret低減が実現している か確認するために, 電池充放電中インピーンダンス測定を行った. この結果, 未処理 LC に 対し BT-LC 複合正極では期待通り Ret が劇的に低減していることが確認できた. さらに Re も低減していることが判明した.高出力化に最も寄与している抵抗は劇的に低減した Ret で あると判断し, 主に R<sub>et</sub>低減要因について調査を行った. R<sub>et</sub>低減には本研究で期待している 誘電体の効果の他に複合正極作製における母材改質の効果が挙げられる. しかし母材改質 の効果は第2章の結果よりほとんど影響がないと判断した.そこで本研究で期待している 誘電体の効果について検証した. まずは懸念事項であった担持強誘電体 BT による電荷吸着 効果による Co の酸化還元反応を伴わない容量, つまり電気二重層容量の形成の有無につい て調査するために電池充放電中 XAFS を行った.Co-K 吸収端を測定した結果,BT-LC 複合 正極においても未処理 LC 同様,得られた放電容量が Co の価数変化量とほぼ一致すること が確認できた.つまり担持 BT による外因的な容量の存在は否定された.次に本研究で期待 している誘電体界面導入による分極アシスト効果について検証を行った.まずは正極界面 での Li イオン優先拡散経路の特定のため, PLD 法を用いて BT 担持状態を制御したナノ積 層正極膜を作製し電池評価を行った。その結果,BTを島状に担持したナノ積層正極膜にお いて最も出力特性が改善した. これは島状に担持した BT の特異箇所である活物質―誘電体 ―電解液の三相界面において, Li イオン移動活性化パスが存在する可能性を示唆した. さ らにこの可能性を確信に近づけるために、三相界面について有限要素法による電流密度計 算を行った.その結果,誘電率増大に伴い三相界面に電流が集中しやすくなることが判明し た. 以上2つの実験より三相界面密度が出力特性の鍵になると判断した. そこで一般的に均 一膜を作るために利用される金属有機化合物分解法(MOD 法)を用いて、ゾルゲル法で作製 した複合正極よりも三相界面密度が増大した BT-LC 複合正極を作製した. これらの複合正 極の電池評価を行った結果, MOD 法において更なる出力特性改善があった. 以上より活物 質一誘電体一電解液の三相界面に Li イオン移動活性化パスが存在する可能性が示唆された.

# 第4章 誘電率温度依存性を利用した低温出力特性の改善

### 4.1. 緒言

前章までに BT 複合正極における出力特性向上メカニズムを解明し, このメカニズムを踏 まえ更なる特性向上を実現した.しかし前章までの報告は全て電池作動温度が室温(25℃)の 結果である.今後実用化に向けて問題となる点として LIB の作動温度がある.小型モバイ ル機器用バッテリーであれば基本的に室温環境下で使用される.一方, 現在目標としている EV 用バッテリーとしての実用化には,極寒地域から熱帯地域に至るまで走行可能な EV が 求められている[1-3].すでに BT 複合正極における高出力化について検討を行ったものの, 高誘電体材料,特にこれまで用いてきた BT は 5℃で正方晶系から斜方晶系に相転移し高誘 電率が失われてしまうという問題点がある.これを解決するために同等の高誘電率も持ち ながらも誘電率の温度依存性が小さい材料である(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>(以下 BST という)に着目した.

#### 4.2. BST 系誘電体界面の検討

#### 4.2.1. 本節の目的

BST はペロブスカイト型構造を有する BT の  $Ba^{2+}$ を  $Sr^{2+}$ で一定割合置換させた材料であ る.特徴として高い誘電率と熱的安定性を持ち,特に Sr 固溶量に応じて強誘電体相から散 漫相転移型強誘電体相まで連続的な相変化を示すことで広い範囲で高誘電率を有する[4-8]. BST における誘電率極大温度(T<sub>m</sub>)は Ba/Sr 比により単調にシフトする(図4.2.1). つまり Ba/Sr 比の調整により誘電率極大温度 T<sub>m</sub>を目的の温度近傍に移動させることができる.この特徴 は BT の問題点であった低温領域で誘電率低下をカバーすることができると期待した.本章 では、Ba/Sr 比を変化させることで T<sub>m</sub>を制御した BST を人工 SEI として適用し、比誘電率 と電池出力特性の相関性の有無について検証した.

#### 4.2.2. BST-LC 複合正極の作製

誘電体 SEI として BST 内の Ba 量を x=1, 0.7, 0.6, 0.5, 0.3, 0 という条件で評価を行った. こ のとき, x=1 は BT, x=0 は SrTiO<sub>3</sub>(以下 ST という)である. また Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>のことを xBST と表す. 作製方法は第四章第一節で使用した MOD 液による液相合成法(MOD 法)を使用した. 熱処理温度は BT, 0.3BST, ST を 650°C, 0.7, 0.6, 0.5BST を 800°Cとし, 20 時間保持して複合正極を得た. 各種 xBST の熱処理温度の決定にあたり, ゾルゲル法で作製し評価・検討した BT 複合正極における熱処理温度最適化の結果を参考にした.

特性評価として XRD による相同定・格子定数計算, SEM による表面観察と担持誘電体 SEI の粒子径, 被覆率を評価した.

# 4.2.3. 複合正極における特性評価

図 4.2.2 に作製した xBST 複合正極の XRD パターンを示す.また,誘電体を被覆による LC 粒子への影響を調査するために xBST 複合正極の LC の格子定数計算を行った.図 4.2.2 に示す XRD パターンよりいずれの試料においても狙いとした誘電体材料の単相を確認し た.この結果より,試料作製時の LC の分解がなかったことと LC と xBST で反応しない, つまり不純物が存在しないことを確認できた.さらに,表 4.2.1 に LC の格子定数計算の結 果を示した.この結果より,各種 xBST—LC 複合正極における LC の格子定数変化が未処理 品と比べほとんど変化がなかった.つまり誘電体材料を被覆したことによる LC 粒子の格子 への影響はほとんどないと考えられる.

図 4.2.3 に作製した xBST 複合正極の SEM 画像を示す. さらに, LC 表面に担持した xBST 粒子の粒子径を測定し,画像解析により被覆率を算出した結果をそれぞれ図 4.2.4, 4.2.5 に 示す. SEM 像より xBST 複合正極では誘電体粒子は分散性が高い状態であることが確認さ れた. さらに xBST 複合正極の画像解析によって誘電体粒子の被覆率評価した. 各種 BST に ついては被覆率が 12~23%程度であった. 担持 BST 粒子径は各種 BST については 90~140nm 程度であった. これらの一連の特性評価結果から各種 xBST については粒径・被覆率をある 程度統一した系での比較が可能と判断した.





図 4.2.2 xBST-LC 複合正極における XRD パターン

表 4.2.1 xBST-LC 複合正極における LC の格子定数

	未処理 LC	BT	0.7BST	0.6BST	0.5BST	0.3BST	ST
a軸 (Å)	2.816	2.818	2.817	2.817	2.817	2.816	2.817
c軸 (Å)	14.05	14.06	14.06	14.06	14.05	14.06	14.06



図 4.2.3 xBST-LC 複合正極における SEM 像





# 4.2.4. BST-LC 複合正極の出力特性

xBST 複合正極を用いて正極シートを作製した.正極シート作製条件は第2章と同様である.室温 25℃は TOSCAT(TOYO)の充放電装置を用いた.一方,-5℃,0℃,5℃,15℃,25℃ 及び 40℃における試験装置は BTS2004W(ナガノ)を用いた. さらに恒温槽として小型環境 試験器(ESPEC)を用いた.今回用いた小型環境試験器は SU-242 であり,-40℃~+150℃という広い温度範囲で恒温可能であるため採用した.電池試験条件は 1C=160mA/g とし,充放 電レートを 0.1C から 20C まで各 5 サイクルずつ行い,合計 40 サイクル行った.測定電位 範囲は 3.3-4.5V とし,比較のため未処理 LC の評価も行った.

図 4.2.6 に室温 25℃及び低温 5℃における 0.6BST 複合正極および未処理 LC の電池結果 を示す.室温及び低温 5℃のどちらも高レート(5C-20C)において, 0.6BST 複合正極は未処理 LC と比較して劇的な容量改善を実現した.具体的には, 25℃及び 5℃の温度環境下で 10C・ 35 サイクルの放電容量はそれぞれ 144mAh/g 及び 128mAh/g であった.これらの結果はそれ ぞれの同条件における未処理 LC の 2.5 倍及び 20 倍の特性向上であった.

図 4.2.7 に 0.6BST 複合正極と未処理 LC における 10C 容量保持率の温度依存性を示した. 未処理 LC においては 15℃以下の温度環境下では容量が得られなかった. これは測定温度 低下に伴い電荷移動の熱的活性が低下したからである.一方, 0.6BST 複合正極では測定し たすべての温度環境において非常に優れた出力特性を示した.特に, 5℃において 0.6BST 複 合正極は約 70% の容量保持率を示した. 0.6BST はバルクセラミックスにおいて誘電率極大 温度  $T_m$ を 5℃付近に有することから[8], この低温での顕著な容量改善は誘電率の影響であ る可能性が示唆された.

図 4.2.8 に作製した全 xBST 複合正極における 10C の容量保持率温度依存性の評価結果を示 す. 室温及び 40℃では全 xBST 複合正極で未処理 LC に対し劇的な容量改善を示した. 一 方,低温では BST の組成に依存して改善率が変化する様子を確認することができた. これ は, Ba/Sr 比に依存した BST の誘電率温度依存性の効果によるものである.

154



図 4.2.7 0.6BST-LC 複合正極における出力特性



図 4.2.8 各種複合正極における 10C 容量保持率温度依存性

# 4.3. 誘電率と出力特性の相関性

#### 4.3.1. 本節の目的

前節において, xBST 複合正極を用いて低温条件で電池評価を行ったところ BST の組成に 依存して改善割合が変化した.これは Ba/Sr 比に依存した BST の誘電率温度依存性の効果 によるものである.一方,実際に誘電体人工 SEI として担持した状態の xBST の誘電率がど のくらいであるのかについてはわかっていない.そこで実際に複合正極と同様に MOD 液を 出発として xBST 誘電体単相ナノ粒子を作製し,誘電体人工 SEI の誘電率温度依存性の評価 を行うこととした.

### 4.3.2. BST ナノ粒子の合成

複合正極と同様に MOD 液を出発として xBST 誘電体単相ナノ粒子を作製し, 誘電体人工 SEI の誘電率温度依存性を評価した. 誘電体単相ナノ粒子は MOD 液を熱処理し作製した. 熱処理プログラムは一般的な MOD 液に用いられる多段階焼結とした. 最高保持温度 1000℃ までの昇温過程において 150℃及び 400℃でそれぞれ 30 分間保持することで溶媒除去過程 を設け, 最終的に 1000℃で 20 時間熱処理した. その後特性確認のため XRD による相同定 を行った.

得られた誘電体単相ナノ粒子を φ10mm 成型器にて 13.6MPa 一軸加圧し 125MPa 冷間静 水等方加圧(CIP)処理して成型した. 成形したペレットを 1000℃, 2 時間保持のプログラム にて焼結した試料に導電性シルバーペイント(イーエムジャパン)を用いて銀電極を塗布し, 誘電率温度特性をインピーダンスアナライザ(4294A, Keysight)を用いて,温度範囲-45~80℃, 周波数範囲 40Hz~10MHz にて測定した. その後ペレットを破砕し SEM により粒径を評価し た.

# 4.3.3. 合成したナノ粒子の誘電率評価

XRD により作製した xBST の相同定を行った(図 4.3.1). 一般的なバルクセラミックスに 比べ結晶性が低いが, 狙いとした誘電体材料の単相を確認した.

誘電率測定後のペレットを破砕し, FE-SEM により xBST 誘電体単相ナノ粒子を観察した (図 4.3.2). 誘電体粒子の平均粒径は 200-350nm であった. 複合正極に担持した誘電体粒子 (約 100nm)と比較すると熱処理温度を 1000℃としたことなどが影響し, 粒成長が促進され たものと考えられる. 複合正極と単相ナノ粒子では粒径に大きな差が存在した. しかし単相 ナノ粒子のみを比較すると, これらの粒径はすべての組成においてほぼ同サイズであった. そのため誘電率の相対的な評価は可能であると判断し, これらの試料で誘電率を測定した.

100kHz で測定した xBST, LC 及びの誘電率温度依存性を図 4.3.3 に示す. BT において 10℃~20℃付近に斜方晶 / 正方晶の相転移に伴う誘電率の変化が観測された. キュリー点で ある正方晶 / 立方晶の相転移に伴う誘電率の変化は通常 130℃付近で観測されるが, 今回 の測定温度の範囲外であることから観測されなかった.また,BST においては Ba/Sr 比に依存して単調に誘電率極大温度 Tm が変化する様子が観測された.これは正方晶 / 立方晶の相転移に伴う誘電率の変化であると考えられる.バルクセラミックスにおける誘電率温度依存性と比較して,誘電率の変化が散漫化し誘電率極大温度 Tm も低温へシフトしているが,これは今回作製した誘電体単相ナノ粒子の粒径が小さく結晶性が低いことが原因であると考えている.さらに,ST は温度に依存せず誘電率はほぼ一定の値を示した.



図 4.3.1 xBST 誘電体単相ナノ粒子における XRD パターン



図 4.3.2 xBST 誘電体単相ナノ粒子の SEM 像





# 4.3.4. 誘電体界面の比誘電率と低温出力特性の相関

誘電体人工 SEI の誘電率と出力特性の関係性を調査することで、誘電率が出力特性に与 える影響について検討を行うこととした. 具体的には各種誘電体材料について、室温 25℃ 及び低温 0℃における誘電体単相ナノ粒子の誘電率と複合正極の 10C 容量保持率を比較す ることで傾向を調査した(図 4.3.4, 4.3.5). 室温においては、各種 BST を被覆した複合正極は 未処理 LC から大幅な容量改善を実現したが、誘電率と出力特性に相関性は確認されなかっ た. 一方、電荷移動の熱的活性が大きく低下する低温(0℃)では、10C において未処理 LC は 容量がほとんど得られなかったものの、*x*BST を被覆した複合正極においては誘電率と出力 特性の間に強い相関性があった.

以上の結果を踏まえ、導入した誘電体界面の効果について考察する. 低温(0℃)では未処 理LCでは容量がほとんど出なかった.BT 複合正極では 30%ほど容量保持していたが,室 温での容量保持率(約 80%)と比べて容量保持率が減少していた.一方,0℃付近が誘電率極 大温度である 0.6BST では、25℃と 0℃における容量保持率は約 80%→約 50%であり、全複 合正極において最も低温出力が改善された.この要因について考察を行った.まず未処理 LC と BT, 0.6BST 複合正極の違いは、正極一電解液界面に誘電体人工 SEI 担持の有無であ る. つまり、低温における性能劣化が、誘電体人工 SEI が関与しない活物質バルク拡散抵抗 及び電解液抵抗増大による出力特性低下であれば、処理の有無に問わず出力特性は同等の 結果になるはずである.しかし,実際の低温における容量保持率は,未処理 LC ではほぼ容 量が出なかったものの, BT では 30%, 0.6BST では 50%であった. この結果より, 未処理 LC と複合正極において容量保持率に大きな差があることから、低温における性能劣化は活 物質バルク拡散抵抗及び電解液抵抗増大によるものではないと判断した.つまり未処理 LC における電池劣化は、低温化に伴い電池内の電荷移動の熱的活性が低下、つまり Retが増大 し10Cという比較的高レートでは充放電できなかったと判断した.一方,0.6BSTでは室温 で 80%,0℃で 50%という高い容量保持率を示した.これは低温化に伴う R<sub>et</sub>増大を誘電体 人工 SEI によって軽減した可能性が示唆された.以上の結果より,低温化に伴う出力特性低 下は Ret 増大によるものであり、それを改善する方法として誘電体人工 SEI が応用できるこ とがわかった.

# 4.4. 結言

前章までに BT 複合正極における高出力化は室温で達成した.しかし,目標としている EV への応用には,極寒地域から熱帯地域までの温度変化に対応しなければならない.そこで Ba/Sr 比を変化させることで Tm を制御できる BST を誘電体人工 SEI として新たに適用し,誘電率と電池出力特性の相関性の有無について検証した.

4.2節では、実際に誘電体人工 SEI として x=0, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 1の xBST を作製し試料評価を行った. XRD の結果より、BST と LC の二相分離状態を確認した. さらに SEM 画像より、どの担持 BST 粒子も同程度の大きさで LC に担持していることが判明した. 以上より、粒径・被覆率をある程度統一した系での比較が可能と判断した. 引き続き、xBST-LC 複合正極における出力特性の電池作動温度依存性について調査した. 電池作動温度として、-5℃、0℃、5℃、15℃、25℃及び 40℃で行った. 未処理 LC では 15℃以下の測定温度では容量が得られなかった. これは測定温度低下に伴う電荷移動の熱的活性が低下したからである. 一方、0.6BST 複合正極では特に 5℃において約 70%の容量保持率を示した. 0.6BST は バルクセラミックスにおいて誘電率極大温度  $T_m & 5℃$ 付近に有するので、この低温での顕著な容量改善は誘電率の影響である可能性が示唆された.

4.3 節では,複合正極と同様に MOD 液を出発として xBST 誘電体単相ナノ粒子を作製し, 誘電体 SEI の誘電率温度依存性の評価を行った.作製した xBST 誘電体単相ナノ粒子は実際 に誘電体人工 SEI として導入した粒径よりも大きくなってしまった.しかし同製法で作製 した全 xBST 誘電体単相ナノ粒子同士では粒径がほぼ同サイズであったため,相対的に比較 することとした.その結果,BST においては Ba/Sr 比に依存して単調に誘電率極大温度 T<sub>m</sub> が変化する様子が観測された.さらに誘電率の変化が散漫化し誘電率極大温度 T<sub>m</sub>も低温へ シフトしていることも判明した.これは今回作製した誘電体単相ナノ粒子の粒径が小さく 結晶性が低いことが原因であると考えられる.

各種誘電体材料について,室温 25℃及び低温 0℃における誘電体単相ナノ粒子の誘電率 と複合正極の 10C 容量保持率を比較することで,誘電率温度依存性と出力特性の相関性に ついて検討した.その結果,0.6BST では室温で 80%,0℃で 50%という高い容量保持率を 示した.これは低温化に伴う  $R_{ct}$ 増大を誘電体人工 SEI によって軽減した可能性が示唆され た.以上の結果より,低温化に伴う出力特性低下は  $R_{ct}$ 増大によるものであり,それを改善 する方法として誘電体人工 SEI が応用できることがわかった.

162

参考論文

- [1] NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室, NEDO 次世代自動 車用蓄電池技術開発 ロードマップ 2008, 平成 21 年 6 月
- [2] NEDO 燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室,「NEDO 二次電池技術開発 ロード マップ (Battery RM2010)」, 平成 22 年 5 月
- [3] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO),「NEDO 二次電池技術開 発 ロードマップ 2013 (Battery RM2013)」, 平成 25 年 8 月
- [4] J.-H. Jeon, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 1045 (2004).
- [5] V. S. Tiwari, N. Singh, D. Pandey, J. Phys.: Condens. Matter., 7, 1441 (1995).
- [6] T. Teranishi, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, J. Appl. Phys., 105, 054111 (2009).
- [7] D. A. Tenne, A. Soukiassian, M. H. Zhu, A. M. Clark, X. X. Xi, H. Choosuwan, Q. He, R. Guo,
  A. S. Bhalla, *Phys. Rev. B*, 67, 012302 (2003).
- [8] T. Teranishi, R. Kanemoto, H. Hayashi, A. Kishimoto, J. Am. Ceram. Soc., 100, 1037 (2017).



図 4.3.5 低温 (0℃)での 誘電率と 10C における容量保持率

# 第5章 ALD による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 極薄膜の作製と出力改善

# 5.1. 緒言

誘電体 BT を活物質粒子表面に担持させた複合正極において,劇的な出力特性改善に関す る原理確認実験を行った.その結果,活物質/誘電体/電解液の三相界面に活性 Li イオン移動 パスが存在する可能性を示唆した.電解液中の EC と比較的誘電率が近い誘電体を担持する ことで溶媒和促進作用を発見し,三相界面に存在する活性 Li イオン移動パスの正体だと考 えている.この仮説を踏まえ,複合正極作製方法の変更による担持 BT 状態変化や担持強誘 電体材料の変更を行うことで,更なる特性改善や,室温だけでなく 0℃という低温でも未処 理 LC に対し電池特性改善を実現することができた.

ここで一度 LIB の出力特性低下の要因となる自然生成 SEI について再考した. 自然生成 SEI は正極最表面の活物質と電解液の間に生じるため,正極内部の活物質に影響はほとんど ない. 一方,これまでの章で行ってきた誘電体 SEI 担持は活物質上に担持を行っている. つ まり本来自然 SEI の影響がほとんどない正極シート内部に存在する活物質粒子上にも"無 駄に"担持していることになる. 誘電体担持量が少量のため初期容量低下はほとんど確認で きないが, 担持強誘電体はバルク活物質粒界に存在することによる Li イオン移動の阻害が 発生している可能性がある. そこでこの問題を解決することで今まで以上の電池特性が実 現するのではないかと期待している.

活物質粒子上に強誘電体を担持する際には活物質粒子が変性しない温度まで熱処理を行 うことができた.特に本研究で用いた LC は極性溶媒に対する反応性が低くなおかつ 800℃ までの高温焼成でも変性しなかったため,結晶化させるために高温熱処理が必要な誘電体 粒子も問題なく担持させることができた.しかしながら正極シート上に人工 SEI を担持さ せるには高温熱処理が非常に難しい.なぜなら正極ペースト内に存在する導電助剤である アセチレンブラックや結着剤ポリマーである PVDF の耐熱性が著しく低いからだ.そのた め正極シート上に担持させる人工 SEI の条件としてほぼ室温で均一に製膜可能である方法 でなければならない.そこで本章では原子層堆積法(Atomic layer deposition, ALD 法)を採用 し,担持人工 SEI にはアモルファス状態の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とした.すでに LC 上に AL2O3 を担持す ることで特性が改善することが知られているものの,効果原理については詳しくはわかっ ていない[1,2].

本章では私達岡山大学研究グループと Tyndall National Institute 所属 Senior Staff Researcher である Ian Povey 氏の研究グループと共同で行った研究成果を報告する.

### 5.2. ALD による活物質への Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 極薄層の形成

ALD 法は,成膜段階でガス(Chemical vapor)を使用していることから化学的気相成長 (Chemical Vapor Deposition, CVD)の一種に分類されているものの,一般的な CVD とは全く 異なる原理を有する. ALD 法と CVD 法, PVD(物理的気相成長)法の被覆状態としては, CVD では一般的にガスが分解してできた化合物がそのまま雪のように堆積していくが, ALD 法 では 1 層ずつ自ら制御しているように成膜していく. これを可能にしているのは基板上に 元々存在する自然酸化膜などの結合用に存在する酸素の「手」を利用しており,この「手」 が全て埋まってしまうと後からきた前駆体原子は吸着できずその後の段階であるパージに よって除去されるからである. これにより ALD 法では他 CVD 法及び PVD 法と比較しても 高アスペクト比である材料にも均一に成膜可能である[3].

ALD 法のプロセスは通常 4 つの段階で構成されている.希望の膜組成に対応する各種前 駆体(プリカーサー)投入段階とパージ段階の2段階がセットになっている.例えば今回用い る Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの単純酸化物では Al と O に対応する前駆体を投入する段階とそれら投入後に それぞれパージを行うため,4段階プロセスとなる.つまり構成する元素×2段階で ALD 法 は行われる.1層(レイヤー)ができるまでの詳細を図に模式的に示す.本章では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成膜 のためプリカーサーとして Al はトリメチルアルミニウム,O として H<sub>2</sub>O を利用した.

### 5.3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>人工 SEI の特性評価

未処理 LC を活物質として第2章にて述べた作製方法で正極シートを作製した. 最後のく り抜き+ロールプレス部分のみ変更した. 通常は φ 15.95mm のくり抜きを行いロールプレス するが,本章では 8cm×5cm の矩形に切り取った. そしてロールプレスを行わないまま正極 ペースト面を保護し ALD 法で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担持してもらうため Tyndall 研究所へ送付した.

Tyndall 研究所では Picosun R200 system という装置を用いて ALD 法を行った. Al のプリ カーサーはトリメチルアルミニウム, O のプリカーサーは H<sub>2</sub>O を用い, 成膜温度は 150<sup>°</sup> とした. この実験では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚条件を 1, 2, 3, 4nm とした. ALD 法では 1 サイクルに つき 0.1nm ずつしか成膜できないため, 目的の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚になるまでサイクル数を増やし た.

未処理 LC を用いて作製した正極シート上に ALD 法により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担持した正極 (以下 ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合正極という) が Tyndall 研究所から返送され次第、 $\phi$  15.95mm のくり抜きを 行いロールプレスし電池評価を行った.

ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合正極において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の担持状態の確認を行うために断面 TEM で観察を行った.測定試料として正極最表面に存在する LC 粒子の断面が必要であったため,集束イオンビーム装置(Focused Ion Beam, FIB)を用いて切り出しを行った. FIB とは集束したイオンビームを試料に照射し、加工や観察を行う装置である.具体的には液体金属イオン源から放出されたイオンを静電レンズで試料上に集束させ静電偏向器で走査する.試料から放出さ

れる二次電子を走査と動機して検出し SEM 像を得る.得られた画像を基に加工領域を設定 しイオンビームを設定領域にのみ照射することで加工や観察を行う装置である.この方法 では試料内部の所望位置の構造を切り出すことができるという特徴があり,今回求めてい る測定試料を手に入れる方法として最適であった.FIB 用サンプルとしてロールプレス前の ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合正極を用意する.正極最表面に存在するLC粒子を探し,くり抜きを行った.

# 5.4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC における出力特性

電池作製方法は第2章で前述した方法で行った.電池評価条件は1C=160mA/gとして0.1C から満充放電完了時間が6秒という超急速Cレートである100Cまで各サイクル5サイク ルずつ行った後0.1Cを5サイクル行い,合計で50サイクルとした.

図 5.1 に全 ALD 試料と未処理 LC の電池評価結果を示す. 結果をみて明らかであるよう に未処理 LC に対し全 ALD 試料において劇的な特性向上があった. 特に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 3nm 担持 した正極において超急速 C レートである 100 においても 35mAh/g の最も優れた高レート特 性を示した. 図 5.2 に各試料の初期容量と 20C・5 サイクル目, 50C・5 サイクル目の容量保 持率の比較を示す. この結果より 20C においては ALD 試料どれもほぼ同等の特性を保持し ていたが, 50C において性能差が大きくなり, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 3nm 担持した正極 (以下 ALD-3 正極 という) において 110mAh/g という劇的な容量向上を実現できた. 相対的に厚い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コー ティングである ALD-3 正極における高レート特性は既存研究とは異なる. この違いを明ら かにするために ALD-3 正極の更なる分析を行った.

図 5.3 に ALD-3 正極の SEM 画像を示す. 岩塩層状構造の基底面に起因する未処理 LC の テラス形態は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆試料においても依然として観察できた. しかしながら表面に存在す るブリスターは試料が ALD 過程で表面改質された, もしくは ALD で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成膜を行った 際に一部において特異的に成長したことを示す. 図 5.4 に ALD-3 正極の断面 STEM 像を示 す. 未処理 LC は結晶質であり, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は非晶質(アモルファス)の性質が見られ, また LC と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面が少しぼやけていた. そして Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆時に 1 サイクル 0.1nm ずつ成膜すると 予測し 3nm までサイクルを繰り返したにもかかわらず, TEM 画像を見ると Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚が約 10nm であった. つまり想定よりも成膜速度が速かったことが判明した. 成長速度上昇の要 因の一つとして ALD 半サイクルの間のパージ段階で前駆体除去が不十分であったことによ る過剰成膜がある[4]. しかしながら、パージ 1 サイクルあたりの成長の非常に大きな差異 は、LC 自体が正極内のトリメチルアルミニウムと反応する化学的に活性な部位が過剰であ る可能性が高いことを示している。この反応部位は, ALD 処理時に正極活物質 LC 界面と 水が反応し, LiOH と Li<sub>2</sub>O が生成されたことに伴う格子内の酸素欠陥によるものである[5-6]. このような LC 内の欠陥はこの実験で採用した ALD 反応条件下では可逆的ではない.

LC及び界面層の元素分析は、正極シートから薄膜をくり抜き、薄膜断面を TEM, エネル ギー分散型 X 線分光法(EDX)によって測定し、結果を図 5.5 に示した. 図 5.5 に示した(a)-(c) は未処理 LC の結果である. この試料では Co のマッピングが LC 構造全体に存在するが、 Al はほとんど検出しなかった.一方,図 5.5 (d)-(f) に示した Al 担持試料では,Al が LC 表面に明らかに集中して存在しているだけでなく,LC 中にも Al が拡散している.この測定より Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層が LC 界面上に不連続層を形成しないことを確認できた.

不連続の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層が存在しないという更なる証拠を得るために電池充放電中インピーダ ンス測定を行った.充放電中の電池インピーダンス測定を行った.測定電位範囲を 3.3-4.5V, 電流密度を 10C レート固定とした定電流(CC)試験を行った. インピーダンス測定には振幅 を 10mV とした交流電流で周波数を 5mHz から 1MHz の範囲で測定した. インピーダンス の結果は, 第3章におけるインピーダンス測定同様, 等価回路と非線形最小二乗法にてフィ ッティングを用いて行った. 結果を図 5.6 に示す. 図中の R<sub>et</sub>は正極における電荷移動抵抗, RLi は対極 Li の抵抗, Rsol は電解液の抵抗をそれぞれ示す. これら抵抗のうち, 未処理試料 に比べ Al 担持試料では R<sub>et</sub>が大幅に低減した.この大幅な低減は厚膜として担持した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高抵抗酸化物として存在するならば観察されないであろう現象である. そこで既存報告 とは異なる新たな出力特性改善メカニズムを考察した.具体的には、ALD 成長プロセスに よる Al の LC への拡散を介した Li (Al, Co) O2層 (以下 LAC 層という)の形成を提案する. 過去の報告では LC に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 拡散させるためには高温熱処理が必要であったが, 最近では LC 上に湿式で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を化学成長させたとき[7] や,高周波マグネトロンスパッタで LC 上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担持し高温熱処理した後の試料で観察される[8]. 一方我々は LC を大気下で保存し たことによって湿気にさらされることにより LC 粒子の最表面の数 nm に反応性部位が生成 するのではないかと考えた. さらにこの反応部位に対し、ALD 処理に使用した TMA の反 応性の高さが相まって LAC 層が生成したと推察した. したがって、この実験における ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持正極の出力特性向上は、Al 拡散による LAC 層の形成に起因すると結論付けた. この LAC 層は充放電サイクル下で活物質の構造安定性を高める作用によって電池の特性を 改善する可能性がある[9-11]. さらに今回は活物質粒子上ではなく, 正極シート上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を被覆したため、正極シート内部の活物質粒界拡散の阻害は発生しないことも性能向上に 寄与していると考えられる.

# 5.5. 結言

ALD 処理の前駆体として TMA と水を使用して LC 上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担持したが,この方法で は必ずしも LC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分離層が形成するとは限らないことを示した.この実験では,正極 活物質大気下で保管すると意図せず湿気にさらすことになり活性反応部位が生成するので はないかと考えた.これにより ALD 処理時,TMA が LC 最表面の反応部位から拡散し,予 想していた厚さの 3 倍にもなるアモルファス層である LiCo<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: Al (LAC 層) が生成された と推察した.しかしそれでもなお,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持試料は未処理 LC よりも  $R_{ct}$ が低減した. $R_{ct}$ の 劇的な低減は LC の表面数 nm に生成した Al による Co の部分置換によるものであり,これ は電解液への Co 溶出を抑制する.この LAC 層を併せ持つ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持複合正極の放電容量 は 50C において約 110mAh/g, 100C において 35mAh/g, さらに 50 サイクル後の 0.1C にお いて 185mAh/g であり,非常に優れた出力特性を示した. 参考論文

- Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, and S-H Lee, J. *Electrochem. Soc.*, 157, A75 (2010).
- [2] A. M. Wise, C. Ban, J. N. Weker, S. Misra, A. S. Cavanagh, Z. Wu, Z. Li, M. S. Whittingham, K. Xu, S. M. George and M. F. Toney, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 6146 (2015).
- [3] ALD (Atomic Layer Deposition) 原子層堆積技術の解説サイト, http://aldjapan.com/, (2018)
- [4] S. M. George, an Overview. Chem. Rev., 110, 111 (2010).
- [5] M. Motzko, M. A. Carrillo Solano, W. Jaegermann, R. Hausbrand, J. Phys. Chem. C, 119, 23407 (2015).
- [6] G. Cherkashinin, W. Jaegermann, J. Chem. Phys., 144, 184706 (2016).
- [7] B. Han, T. Paulauskas, B. Key, C. Peebles, J. S. Park, R. F. Klie, J. T. Vaughey, F. Dogan, ACS Appl. Mater. Interfaces., 9, 14769 (2017).
- [8] S.-G. Park, S.-R. Lee, W. I. Cho, B. W. Cho, Met. Mater. Int., 16, 93 (2010).
- [9] S.-T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, H.-T. Chung, Solid State Ionics., 139, 47 (2001).
- [10] L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Flahaut, M. Ménétrier, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.*, 21, 5607 (2009).
- [11] Y. S. Jung, P. Lu, A. S. Cavanagh, C. Ban, G.-H. Kim, S.-H. Lee, S. M. George, S. J. Harris, A. C. Dillon, *Adv. Energy Mater.*, 3, 213 (2013).



図 5.1 各 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LC 複合正極における出力特性



放電容量比較



図 5.3 ALD-3 複合正極の表面 SEM 像



図 5.4 ALD-3 複合正極の断面 STEM 像



図 5.5 未処理 LC における (a) 表面 TEM 像, (b) Co K 殻における TEM-EDS マッピン グ像, (c)Al K 殻における TEM-EDS マッピング像 ALD-3 正極における (d) 表面 TEM 像, (e) Co K 殻における TEM-EDS マッピング像, (f)Al K 殻における TEM-EDS マッピング像



図 5.6 (a)未処理 LC におけるインピーダンス測定の結果, (b)ALD-3 正極におけるイン ピーンダンスの結果

#### (補足)BT 粒子の誘電率測定

#### 緒言

出力特性改善メカニズム解明の結果,誘電体一活物質一電解液の三相界面にLiイオンの 優先拡散パスが存在するという可能性が示唆された.一方,三相界面密度向上にあたり,担 持誘電体人工 SEI のサイズが低下することから,担持誘電体人工 SEI の比誘電率低下が懸 念される.特に本研究において誘電体人工 SEI 材料としてメインで扱っている BT は 100nm 以下の粒子径において,急激に誘電率低下することがすでに報告されている(図 3.10.1)[1-2]. 我々が期待している効果原理として,三相界面密度だけでなく誘電率の高さによる大きな 誘電分極が鍵になっているものの,誘電率の大小による影響は有限要素法による電流密度 計算でしか検証できていない.誘電率の大小による出力特性に対する効果を調査するには, 電池充放電中の複合正極上に担持した BT 粒子単体の誘電率を直接測定するのが理想的で あるが不可能に近い.そこで担持 BT 粒子単体の誘電率を直接測定するのが理想的で あるが不可能に近い.そこで担持 BT 粒子径と近いサイズの BT 粉末の圧粉体を作製し,等 価回路フィッティングを行うことで大まかな誘電率を求めることとした.

### 圧粉体の作製

今回の実験で用いた BT 粉末は全て市販品を使用した.具体的には,BT 粒子径 15nm (KZM-15, 堺化学工業株式会社),BT 粒子径 30nm (KZM-30, 堺化学工業株式会社),BT 粒子径 50nm (KZM-50, 堺化学工業株式会社),BT 粒子径 100nm (BT-01, 堺化学工業株式会社)を使用した.

各 BT 粉末を 0.6g ずつ秤量した. φ10mm の成型器を用いて,一軸加圧器にて 13.6MPa・ 1 分間加圧したのち,冷間当方圧加圧法(Cold Isostatic Pressing, CIP)にて 125MPa・1 分間加 圧することで圧粉体を作製した.作製した圧粉体の厚さ・直径をマイクロメーターで測定し た.厚さは位置を変えて 3 回測定し,直径も位置を変えて 2 回測定した.誘電率算出の際に 用いる嵩密度には測定値の平均値を利用して算出した.このとき,作製した圧粉体を焼成し ていないことからかなり脆い状態であったため,測定時には細心の注意を払ったものの測 定時にわずかにペレットが欠けてしまった.嵩密度算出時は円柱に近似して体積を求めた ため,この測定は過大評価であることに留意する必要がある.圧粉体のサイズを測定したの ち,圧粉体全体の重さを秤量した.その後,誘電率測定時の電極として,導電性シルバーペ イント(イーエムジャパン)を用いて銀電極を圧粉体の上下面に塗布した.塗布した銀電極が 完全に乾燥した後,圧粉体の上下面が絶縁しているか確認を行った.

誘電率測定にはインピーダンスアナライザ(4294A, Keysight)を使用した. 測定条件として は、温度:室温(25℃)、測定範囲周波数:40Hz~10MHz とした. 得られた測定データは圧粉 体全体、つまり空気層の比誘電率も含まれた全体の比誘電率であるので、空気層とBT層の 誘電率の切り分けを行う必要がある. これは実験的に行うのは不可能であるため、cole-cole フィッティングプログラムで解析した. 解析には得られたインピーダンス測定データ及び 圧粉体の体積と重量から求めた嵩密度,BTの理論密度から算出したバルクの体積分率を用いた.

### 誘電率の粒子径依存性

表 3.10.1 に実際に作製した圧粉体のデータを示す. 圧粉体重量がどれも 0.6g を切ってい るのは, 圧粉体作製時のロス及び, マイクロメーターで圧粉体サイズを測定する際にわずか に欠けたことによるものである. 実験手順にも記した通り, 各圧粉体の重量と体積から嵩密 度を算出する際に圧粉体を完全な円柱として計算したため、この評価はわずかに過大評価 であることを考慮しなければならない. 嵩密度と理論密度から求めたバルクの BT 体積分率 はどれも 45~50%であった.一般的な BT 焼成体のペレットでは低くとも 90%以上である のに対し、未焼成圧粉体においてこのような低体積分率になった原因としては 2 点考えら れる.1点目はペレット作製に用いた BT 粉末の粒子径の違いによるものである.一般的な BT 焼成体ペレットには lumの比較的大きな粒子径を持つ BT 粉末を利用する.一方,この 実験では複合正極に担持した BT 粒子のサイズと揃えているため 15~100nm のナノ粒子を 利用した.その結果、圧粉体作製時に空隙が多く入り、これが低嵩密度に繋がった可能性が ある. もう1点としては焼成の有無である. 一般的な焼成体は1000℃以上の高温で焼成す る. そのためペレットに存在する BT 粒子同士がネッキングし BT 粒子が成長することで空 隙率が低下する.一方,本実験では実験手順に示した通り,BT 粒子径に変化があると目的 である担持 BT 粒子の誘電率測定が叶わないことから焼成を行わなかった. そのためネッキ ングが起きず BT 粒子成長もないことから, 成型したときにできた空隙がそのままの状態で 存在したからである.

図 3.10.2 に BT 粉末のみの誘電率の結果を示す. 粒径増大に伴い誘電率は増大すると予想 していたが,結果的にはどれも比誘電率  $\varepsilon_r = 75 \sim 80$  程度と予想以上に誘電率が低いことが わかった.

BTは100nm以下の粒子径で急激に比誘電率が減少することが知られている. それにもか かわらず,この実験において BT 粒子径の違いが BT の比誘電率に反映されなかった要因と しては,未焼成のため圧粉体中に空隙が多く存在した点及び圧粉体自体が脆いことから,圧 粉体サイズを測定時,過大評価した可能性がある.体積分率の結果からもわかる通り圧粉体 中の空気層は 50~55%であった.つまりフィッティングプログラムを用いて空気層の影響 を除いているものの,元々の誘電率が空気層の存在によって低下してしまうため,この実験 から誘電率の違いを判断することは難しいことが判明した.

結言

我々が期待している効果原理として,三相界面密度だけでなく誘電率の高さによる大き な誘電分極が鍵になっていると考察している.しかし,誘電率の大小による出力特性改善効 果は有限要素法による電流密度計算でしか検証できていない.実験的に誘電率の大小によ る出力特性改善効果を検証するには、電池充放電中の複合正極上に担持した BT 粒子単体の 誘電率を直接測定するのが理想的であるが不可能に近い.そこで担持 BT 粒子径と近いサイ ズの BT 粒子径(15nm, 30nm, 50nm, 100nm)粉末の圧粉体を作製し、等価回路フィッティング を行うことで大まかな誘電率を求めることとした.

結果,BT 粒子径に関わらず誘電率  $\varepsilon_r = 75~80$  程度であった.BT は 100nm 以下の粒子 径で急激に比誘電率が減少することが知られているが、この実験では BT 粒子径の違いが BT の比誘電率に反映されなかった.これは未焼成のため圧粉体中に空隙が多く存在した点 及び圧粉体自体が脆いことから、圧粉体サイズを測定時、過大評価した可能性がある.さら に体積分率の結果からもわかる通り圧粉体中の空気層は 50~55%であった.つまりフィッ ティングプログラムを用いて空気層の影響を除いているものの、元々の誘電率が空気層の 存在によって低下してしまうため、この実験から誘電率の違いを判断することは難しいこ とが判明した.

参考論文

- [1] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, and T. Tsurumi, Appl. Phys. Lett., 93, 192914 (2008).
- [2] T. Hoshima, J. Ceram. Soc. Japan., 121, 2, 156 (2013).



図 3.10.1 BT における誘電率の粒子径依存性

表 3.10.1 各ペレットの重量・厚さ及びそれらから算出した密度

サンプル名			BaTiO <sub>3</sub>					
粒子径 (nm)	15nm ①	15nm ②	30nm ①	30nm ②	50nm ①	50nm ②	100nm(再) ①	100nm(再) ②
ペレット重量 (g)	0.5754	0.5699	0.5795	0.5798	0.5519	0.5703	0.5638	0.5794
直径 (mm)	9.721	9.791	9.834	9.833	9.953	9.897	9.984	9.954
	9.707	9.750	9.892	9.834	9.962	9.896	9.950	9.924
直径平均 (cm)	0.971	0.977	0.986	0.983	0.996	0.990	0.997	0.994
厚さ (mm)	2.829	2.789	2.533	2.535	2.373	2.394	2.452	2.463
	2.834	2.777	2.526	2.535	2.371	2.392	2.458	2.456
	2.837	2.790	2.522	2.533	2.364	2.389	2.463	2.454
厚さ平均 (cm)	0.283	0.279	0.253	0.253	0.237	0.239	0.246	0.246
体積 (cm³)	0.210	0.209	0.193	0.192	0.185	0.184	0.192	0.191
かさ密度 (g/cm³)	2.740	2.729	3.002	3.012	2.991	3.100	2.940	3.039
理論密度 6.02								
かさ/理論	0.455	0.453	0.499	0.500	0.497	0.515	0.488	0.505
→%表示	45.5	45.3	49.9	50.0	49.7	51.5	48.8	50.5
絶縁/通電 (MΩ)	5~15	15~18	15~28	13~16	7~11	8~15	4~5	約15



図 3.10.2 等価回路でフィッティングした後,体積分率より空気の誘電率を除去した BT 粉末のみの誘電率
### 第6章 結言

本研究では、誘電体界面を導入した複合正極における出力特性の改善及び特性向上メカ ニズムを調査した.すでにリチウムイオン電池の出力特性改善には、正極素反応の中でもLi イオンの脱溶媒和過程から活物質へのインターカレーションまでの過程をまとめた反応抵 抗である *R*<sub>ct</sub>の低減が効果的であることが分かっている.特に *R*<sub>ct</sub>内の SEI 中の拡散過程に 着目し、単純酸化物をアモルファス状態で極薄全面被覆を行う方法が現在の主流である.一 方本研究では、*R*<sub>ct</sub>内の1つの過程ではなく *R*<sub>ct</sub>全体の抵抗を低減できないかと考えた.そこ で人工 SEI の厚さではなく誘電率に着目し、誘電体人工 SEI を導入することとした.これ により充放電時、正極界面に発生する誘電分極の負電荷に、正電荷である Li イオンを引き 寄せることで正極反応の円滑化、つまり *R*<sub>ct</sub>低減することで高出力化を期待した.

本研究では、誘電体人工 SEI 材料として代表的な強誘電体材料である BT を出発とした. まずは BT-LC 複合正極の最適化について検討した.この結果,BT-LC 複合正極において出 力特性が改善できることが判明した.そこで出力特性改善における検証実験として、電池充 放電中解析・薄膜を用いたモデル化実験・計算を行い、これらの結果から想定されるメカニ ズムを提案した.得られた知見を基に、電池の課題である低温に伴う低出力化に対し誘電率 温度依存性の応用を検討した.さらに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 極薄界面を正極シート上に導入することで得た 出力改善に対し、新たな視点のメカニズムによる可能性も示唆した.本研究で得られた結果 を以下に示す.

# 第2章: BaTiO<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub> 複合化正極における出力特性

熱処理温度と BT 添加量の 2 つの観点から BT-LC 複合正極の最適化を行った.熱処理温 度検討では, BT の結晶化温度である 1300℃よりもかなり低温である 400~800℃で検討し た.1300℃で焼成すると,母材 LC 中の Li が大気拡散する可能性及び,BT 生成時の Ti 源 と Li が反応して拡散する可能性があったからだ.さらに Li はアルカリ金属元素であること から,結晶化温度を下げるフラックス効果によって,低温でも BT 生成が期待できると考え た.XRD の結果,400℃・500℃では BT 生成までの中間生成物である BaCO<sub>3</sub> が生成したも のの,600℃~800℃では期待通り BT の生成を確認できた. 電池評価の結果から 600℃焼 成品において最も出力特性が改善した.この結果を受け,BT 添加量依存性検討時の熱処理 温度は 600℃に固定した.BT 添加量は LC に対し 0.1~15mol%として検討した.XRD の結 果,0.5mol%から BT 生成が確認できた.さらに BT 添加量が 10mol%以上で BC が存在し た.電池評価の結果,BT 添加量が 1mol%のとき最も出力特性が改善した.最終的に再度熱 処理温度を検討した結果,我々の系では BT 添加量 1mol%かつ熱処理温度 650℃の時に最も 出力特性が改善することを突き止めた. 第3章:出力特性改善メカニズムの解明

BT-LC 複合正極における出力特性改善メカニズムを明らかにした.まずは我々が期待す る Ret 低減が実現しているか確認するために,電池充放電中インピーンダンス測定を行った. この結果、未処理 LC に対し BT-LC 複合正極では期待通り Ret が劇的に低減していることが 確認できた. さらに R。も低減していることが判明した. 本研究では劇的に抵抗が低減した  $R_{\rm ct}$ が高出力化に最も寄与していると判断し,主に $R_{\rm ct}$ 低減効果について調査を行った. $R_{\rm ct}$ 低 減には本研究で期待している誘電体の効果の他に複合正極作製における母材改質の効果が 挙げられる.しかし母材改質の効果は第2章の結果よりほとんど影響がないと判断した.そ こで本研究で期待している誘電体の効果について検証した。まずは懸念事項であった担持 強誘電体 BT による電荷吸着効果による Co の酸化還元反応を伴わない容量, つまり電気二 重層容量の形成の有無について調査するために電池充放電中 XAFS を行った.Co-K 吸収端 を測定した結果, BT-LC 複合正極においても未処理 LC 同様,得られた放電容量が Coの価 数変化量とほぼ一致することが確認できた. つまり担持 BT による外因的な容量の存在は否 定された.次に本研究で期待している誘電体界面導入による分極アシスト効果について検 証を行った. まずは正極界面での Li イオン優先拡散経路の特定のため, PLD 法を用いて BT 担持状態を制御したナノ積層正極膜を作製し電池評価を行った、その結果、BT を島状に担 持したナノ積層正極膜において最も出力特性が改善した. これは島状に担持した BT の特異 箇所である活物質―誘電体―電解液の三相界面において, Li イオン移動活性化パスが存在 する可能性を示唆した. さらにこの可能性を確信に近づけるために, 三相界面について有限 要素法による電流密度計算を行った. その結果, 誘電率増大に伴い三相界面に電流が集中し やすくなることが判明した. 以上 2 つの実験より三相界面密度が出力特性の鍵になると判 断した. そこで一般的に均一膜を作るために利用される金属有機化合物分解法(MOD 法)を 用いて, ゾルゲル法で作製した複合正極よりも三相界面密度が増大した BT-LC 複合正極を 作製した.これらの複合正極の電池評価を行った結果, MOD 法において更なる出力特性改 善があった.以上より活物質―誘電体―電解液の三相界面に Li イオン移動活性化パスが存 在する可能性が示唆された.

#### 第4章:誘電率温度依存性を利用した低温出力特性の改善

誘電体人工 SEI の誘電率温度依存性を利用することで、電池全体の課題であった低温に おける低出力化を阻止できることを明らかにした.本章では、誘電体人工 SEI として前章ま でに用いた BT だけでなく、散漫相転移型強誘電体材料である(Bax, Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>、*x*BST を用い た. *x*BST は Ba/Sr 比によって誘電率極大温度(T<sub>m</sub>)を制御できるという特長を持つ.前章ま でに誘電体人工 SEI として利用していた BT は 126℃付近で正方晶から立方晶に相転移する ときに誘電率が最大となる.しかし、実用電池の用途において 120℃付近で稼働することは 基本的に存在しない.そこで *x*BST の組成の中でも実用電池の作動温度範囲である-60℃~ 80℃に T<sub>m</sub>が存在する 0.5BST, 0.6BST, 0.7BST を新たな誘電体人工 SEI として導入した. 電池評価の結果,室温(25℃)では誘電率と出力特性に相関性は見られなかった.一方,低温 (0℃)では誘電率と出力特性に強い相関性が見られた.低温ではLiイオンの熱的活性が低下 したため,相対的に誘電体界面導入による出力特性改善効果が強くなり相関性が強く現れ たと推察した.

第5章:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>極薄界面の導入による出力特性改善

正極シート上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担持した際の出力特性改善について, 既報とは異なる原理を見出 した. 前章までは誘電体材料を正極活物質粒子上に担持していた. しかし実際に電解液と接 触する活物質粒子は正極シート最表面のみに限られていることを考慮すると、最表面以外 の活物質粒子に導入した誘電体界面はむしろ活物質粒界の Li イオンの移動を阻害, つまり バルク拡散抵抗を増大している可能性がある。そこで新たな試みとして電解液と必ず接触 する正極シート上に人工 SEI を導入することとした.人工 SEI 材料として,前章までは BT などの誘電体材料を利用したが、この実験では正極シート内に熱に非常に弱いカーボンか らなる導電助剤などを含んでいるため, 担持後の焼成ができず結晶化が困難である. そのた めこの実験では誘電体材料ではなく、すでにアモルファス人工 SEI として実績のある Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用した.正極シート上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を極薄で担持した結果,既報通り出力特性が劇的に改善 した. 当初, この出力特性改善は人工 SEI による SEI 中の拡散抵抗低減効果によるものと していたが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持状態について詳細に検証した結果、LC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面に固溶相である Li(Co, Al)O2層の存在が確認された.つまりこの実験から正極最表面に Al2O3層を導入する ことで人工 SEI の効果と Li の挿入脱離反応を円滑化する Li(Co, Al)O2 層によって, 劇的な 出力特性改善することが判明した.この実験は私の研究の本筋である誘電体人工 SEI に対 して直接関係があるわけではないが、今後正極シート上に誘電体材料を結晶状態で担持す ることができた場合、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持時と同様に更なる出力特性改善が期待できる可能性が示唆 された.

# 6.1. 業績一覧

発表論文

- High-rate performance of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> for Li-ion batteries.
   T. Teranishi, <u>Y. Yoshikawa</u>, R. Sakuma, H. Hashimoto, H. Hayashi, A. Kishimoto and T. Fujii *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, Vol.105, No.14, pp.143904-1 - 143904-3 (2014).
- (2) In situ impedance analysis on BaTiO<sub>3</sub>–LiCoO<sub>2</sub> composite cathodes for lithium ion batteries.
   T. Teranishi, <u>Y. Yoshikawa</u>, R. Sakuma, H. Okamura, H. Hayashi, A. Kishimoto and Y. Takeda. Japanese Journal of Applied Physics, The Japan Society of Applied Physics, Vol54, No.10S, pp.10NB02-1 - 10NB02-5 (2015).
- (3) High-Rate Capabilities of Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub> Composites with Optimized BaTiO<sub>3</sub> Loading for Li-Ion Batteries.

T. Teranishi, <u>Y. Yoshikawa</u>, R. Sakuma, H. Okamura, H. Hayashi, A. Kishimoto and Y. Takeda. *ECS Electrochemistry Letters*, The Electrochemical Society, Vol.4, No.12, pp. A137-A140 (2015).

(4) In situ time-resolved dispersive X-ray absorption fine structure analysis of BaTiO<sub>3</sub>-LiCo
 O<sub>2</sub> composites for lithium ion batteries.

T. Teranishi, <u>Y. Yoshikawa</u>, R. Miyahara, H. Hayashi, A. Kishimoto, M. Katayama and Y. Inada.

Journal of the Ceramic Society of Japan, The Ceramic Society of japan, Vol.124, No.6, pp.659 - 663 (2016).

(5) High rate capability of a BaTiO<sub>3</sub>-decorated LiCoO<sub>2</sub> cathode prepared via metal organic d ecomposition.

T. Teranishi, N, Katsuji, <u>Y. Yoshikawa</u>, M. Yoneda, H. Hayashi, A. Kishimoto, K. Yoda, H, Motobayashi Y, Tasaki.

Japanese Journal of Applied Physics, The Japan Society of Applied Physics, Vol.55, No. 10S, pp.10TB01-1 - 10TB01-5 (2016).

(6) Loading effect of a barium titanate artificial interface on high voltage capabilities at high charge and discharge rates.

Y. Yoshikawa, T. Teranishi, H. Hayashi and A. Kishimoto.

Japanese Journal of Applied Physics, The Japan Society of Applied Physics, VoL.56, No. 10S, pp.10P C01-1 - 10PC01-4 (2017).

(7) Low-temperature High-rate Capabilities of Lithium Batteries via Polarization-assisted Ion Pathways.

T. Teranishi, N. Katsuji, K. Chajima, S. Yasuhara, M. Inohara, <u>Y. Yoshikawa</u>, S. Yasui,H. Hayashi, A. Kishimoto and M. Itoh.

Advanced Electronic Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, V

ol.4, pp.1700413-1 - 1700413-7 (2018).

- (8) Aluminum Interdiffusion into LiCoO<sub>2</sub> Using Atomic Layer Deposition for High Rate Lith ium Ion Batteries.
  T. Teranishi, <u>Y. Yoshikawa</u>, M. Yoneda, A. Kishimoto, J. Halpin, S. O'Brien, M. Modre anu and I. M. Povey.
  ACS Applied Energy Materials, American Chemical Society, Vol.1, pp.3277–3282 (2018).
- (9) None-Destructive Evaluation of Electrodes od Rechargeable Batteries by Teraherz Technology T. Kiwa, K. Fujiwara, Y. Akimune, <u>Y. Yoshikawa</u>, T. Teranishi, H. Nose, M. Kobayashi, K. Sakai and K. Tsukada.

The Review of Laser Engineering., The Laser society of Japan, Vol.47, No.1, pp.16–17 (2019).

受賞歴

- (1) 奨励賞, 第21回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2014年11月
- (2) 優秀学生賞, 岡山大学工学部, 2015年3月
- (3) 若手研究奨励賞,第20回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー,2015年6月
- (4) 優秀ポスター賞,日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム,2015年9月

口頭発表

- (1) 高速充放電Liイオン電池に向けた強誘電体-活物質コンポジット正極
   <u>吉川祐未</u>,寺西貴志,林秀考,岸本昭
   強的秩序とその操作に関する第1回研究会, C-4,東京工業大学,2016年1月
- (2) 高速充放電リチウムイオン電池に向けた強誘電体-活物質複合正極
   <u>吉川祐未</u>,寺西貴志,林秀考,岸本昭,
   第63回応用物理学会春季学術講演会,21a-S322-12,東京工業大学,2016年3月
- (3) Ferroelectric Artificial SEIs for Lithium Ion Batteries with Ultra High-Rate Capability
   <u>Y. Yoshikawa</u>, N. Katsuji, K. Chajima, T. Teranishi, H. Hayashi, A. Kishimoto, K. Yoda, H. Motobayashi, and Y. Tasaki.
   第 26 回日本 MRS 年次会, A2-O20-006, 横浜開港記念会館, 2016 年 12 月
- (4) 高速充放電 Liイオン電池に向けた誘電体 SEI の開発
   <u>吉川祐未</u>,勝治直人,安原颯,安井伸太郎,寺西貴志,林秀考,岸本昭,伊藤満
   第 37 回エレクトロセラミックス研究討論会,1P04,ユニオンビル(富士通労働会館),2017
   年 10 月
- (5) 誘電体界面を利用した急速充放電型 Li イオン電池の開発 <u>吉川祐未</u>,寺西貴志,勝治直人,安原颯,安井伸太郎,伊藤満,岸本昭 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム,1V27,名古屋工業大学,2018 年 9 月

(6) 誘電体界面の導入によるLiイオン電池の高出力化 <u>吉川祐未</u>,勝治直人,安原颯,寺西貴志,安井伸太郎,伊藤満,岸本昭 強的秩序とその操作に関する第8回研究会,C-5,東京大学,2019年1月

ポスター発表

- In-situ Analysis on BaTiO<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub> Composite Cathode for Lithium Ion Batteries (Poster only) <u>Y. Yoshikawa</u>, T. Teranishi, H. Hayashi, and A. Kishimoto.
   PACIFIC RIM MEETING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE 2016, in Honolulu, Hawaii, 404, Hawaii Convention Center and Hilton Hawaiian Village, October 2016
- (1) Liイオン電池に向けた強誘電体BaTiO<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub>における高レート特性 <u>吉川祐未</u>,佐久間諒,橋本英樹,寺西貴志,林秀考,岸本昭,藤井達生 第21回ヤングセラミストミーティング in 中四国, K5,島根大学, 2014年11月
- (2) 高速充放電Liイオン電池に向けた強誘電体BaTiO3-LiCoO2複合正極の開発
- (3) <u>吉川祐未</u>, 佐久間諒, 橋本英樹, 寺西貴志, 林秀考, 藤井達生, 岸本昭 日本セラミックス協会 2015年年会, 1PO25, 岡山大学, 2015年3月
- (4) 高速充放電Liイオン電池に向けた強誘電体BaTiO<sub>3</sub>-活物質複合正極の開発 <u>吉川祐未</u>, 佐久間諒,橋本英樹,寺西貴志,林秀考,藤井達生,岸本昭 第20回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー,12,島根大学,2015年6月
- (5) 強誘電体BaTiO<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub>複合正極のin-situインピーダンス解析 <u>吉川祐未</u>,寺西貴志,林秀考,岸本昭,岡村浩和,武田保雄 日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム,1PG13,富山大学,2015年9月

# 6.2. 謝辞

本研究を遂行するにあたり,終始温かいご指導,ご助言ならびにご鞭撻を賜りました,岡山大学大学院自然科学研究科 寺西貴志准教授,岸本昭教授に心より深謝の意を表します.

共同研究について大変お世話になりました,立命館大学 稲田康宏教授,片山真祥講師, 東京工業大学 伊藤満教授,安井伸太郎助教,博士課程3年 安原颯様,岡山大学 紀和俊彦 准教授,塚田啓二教授,Tyndall Natioal Institute Dr. Mircea Modreanu and Dr. Ian M. Pvoey, INRS-EMT Dr. Ibrahima Ka and Prof. My Ali El Khakani,トヨタ自動車株式会社 山本雄治様,堀川 大介様,細江健斗様,牧村嘉也様に心より感謝の意を表します.

本研究において課題であった活物質表面状態確認において使用した STEM-EDS に関して ご協力と有益なご助言を頂きました工学院大学 橋本英樹助教,岡山大学自然科学研究科 技術職員 米田美佳様に心より感謝の意を表します.

電池充放電中インピーダンス測定装置をお貸出しくださるだけでなく、ご指導、ご協力、 また有益なご助言を頂きました三重大学 武田保雄教授、森大輔准教授に厚く御礼申し上げ ます.

有限要素法による電流密度計算の際に使用した電磁界計算 HFSS(ANSYS, R17.1)のご指導, ご協力,また有益なご助言を頂きました岡山大学大学院自然科学研究科 豊田啓孝教授に厚 く御礼申し上げます.

本研究で使用した金属有機化合物分解法(MOD 法)用の MOD 液を提供して頂いきました 豊島製作所株式会社の田崎雄三様,依田孝次様,田中勉様,本林秀文様に心より感謝の意を 表します.

豊富な経験の下,温かくご指導いただきました岡山大学大学院自然科学研究科 技術職員 小郷義久さんに心より感謝の意を表します.

本研究に惜しみないご橋梁を頂きました無機物性化学研究室の卒業生ならびに在学生の 方々に感謝いたします.

最後に,長きにわたる学生生活を温かく見守ってくださった両親に深く感謝いたします.

2019年3月 吉川祐未