

氏 名	や だ ち ひろ 矢 田 千 宏
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2667 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Electrode/Solid Electrolyte Interface of All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries (全固体型リチウム二次電池の電極/固体電解質界面に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 江 口 浩 一 教 授 田 中 功

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、全固体型リチウム二次電池の電極/固体電解質界面に関する研究についてまとめたものであり、序論、本文2部5章から構成されている。

序論では、全固体型リチウム二次電池の概説およびその実用化に向けた課題について述べると共に、本論文の意義と目的を述べている。

第1部(第1～3章)では、固体電解質であるリン酸リチウムオキシナイトライド(LiPON)ガラスと電極活物質の界面で起こる電荷移動反応の反応速度論に関する基礎的知見を得ている。

第1章では電極活物質のモデルとして用いる LiFePO_4 の薄膜電極を作製している。レーザーアブレーション法を用いてアモルファスの Li-Fe-P-O 薄膜を作製した後に、アルゴン雰囲気下で 773-873 K の温度でアニールすることによって高結晶性の LiFePO_4 薄膜が得られることを明らかにしている。

第2章では全固体型薄膜リチウム二次電池(Li/LiPON/LiCoO_2)を作製し、 LiPON/LiCoO_2 界面の電荷移動抵抗の評価方法を確立している。また、 LiPON/LiCoO_2 界面形成後に熱処理を行うことにより電荷移動抵抗が減少し、有機電解液を用いた場合の5倍程度まで電荷移動抵抗を低減できることを見出している。

第3章では電極/ LiPON 界面の電荷移動反応を詳細に調べている。電荷移動抵抗がアレニウス型の温度依存性を示すことを実験的に明らかにし、電荷移動抵抗を決定する2つの因子(前指数項、活性化エネルギー)について検討している。その結果、第2章で示した電極/ LiPON 界面形成後の熱処理による界面抵抗の低減が、界面での反応活性サイトの増大と考えられる前指数項の増大に起因することを見出している。また、電荷移動反応の活性化エネルギーが LiPON 内でのリチウムイオン移動の活性化エネルギーと同じ値となることを見出している。この結果は、バルク内のリチウムイオン移動の活性化エネルギーが小さい電解質を用いることによって、電極/固体電解質界面の電荷移動反応を高速化できることを示唆している。

第2部(第4～5章)では、遷移金属イオンを含む固体電解質を分解して電極活物質を形成する反応に着目し、これを活かした新しい電極/固体電解質界面の形成について論じている。

第4章ではレーザーアブレーション法を用いてアモルファス Li-V-Si-O の固体電解質薄膜を作製し、固体電解質薄膜を電気化学的に還元分解すると、その分解生成物が電極活物質として機能することを見出している。また、この還元分解反応を制御することによって固体電解質薄膜内に部分的に還元生成物を形成することができ、さらに、この生成物が集電体近傍から形成されることを明らかにしている。即ち、電極/固体電解質界面を一体形成できる可能性を見出している。

第5章では $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスセラミックスの固体電解質板の両面に集電体として銅およびマンガン薄膜を蒸着して積層体を形成し、これを電極として直流高電圧を印加して固体電解質板を電気分解すると、銅電極側に負極活物質が、マンガン電極側に正極活物質が生成し、高電圧印加後の積層体は充放電することを見出した。これによって、正極、

負極、電解質、集電体が一体化した全固体電池を作製することができることを見出した。さらに、この方法によって、一体化積層二次電池を製造できることも明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、全固体型リチウム二次電池の電極／固体電解質界面に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. リン酸リチウムオキシナイトライドガラス電解質 (LiPON) を用いた全固体薄膜リチウム二次電池を作製し、これを用いて LiPON／電極活物質界面で起こる電荷移動の界面抵抗率を評価する手法を確立した。この知見を活かし、LiPON／電極活物質界面で起こる電荷移動反応の活性化エネルギーを評価し、この活性化エネルギーが LiPON 内でのリチウムイオン移動の活性化エネルギーと同じ値を示すことを明らかにした。即ち、バルク内のリチウムイオン移動の活性化エネルギーが小さいガラス電解質を用いることによって、電極／ガラス電解質界面の電荷移動反応を高速化できる可能性を見出した。
2. レーザーアブレーション法を用いてアモルファス Li-V-Si-O の固体電解質薄膜を作製し、この固体電解質薄膜の電位窓を超えて還元分解すると電極活物質が集電体近傍から形成されることを見出した。さらに、この還元分解を制御することによって電極活物質を固体電解質内に部分的に形成させ、安定で密着性に優れた電極／固体電解質界面を一体形成することに成功した。
3. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスセラミックスの固体電解質板のそれぞれの面に集電体 (銅及びマンガン) 薄膜を蒸着して積層体を形成し、これに直流高電圧を印加して固体電解質板を分解することによって、正極活物質と負極活物質が集電体近傍に形成された。この単電池は約 0.5 V と電圧は低いですが、電解質から出発して一体形成された最初の電池である。さらに、集電体／電解質を積層体とした後両端に高電圧を印加することによって、直列に接続し一体化積層電池を形成させることに成功した。

以上、本論文は、全固体型リチウム二次電池の実用化に向けて課題とされる電極／固体電解質界面で起こる電荷移動反応の高速化と、全固体電池の新規形成法に関する基礎的研究を行ったものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。