全固体 Li 電池における固体電解質/電極界面の理想と現実:

薄膜電池研究からわかること

一杉太郎*, 白木將*

東京工業大学 物質理工学院 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 ^{}日本工業大学 〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1

全固体 Li 電池における固体電解質/電極間の界面抵抗(電荷移動抵抗)をいかに下げるか、ということが、実用化研究において極めて重要な要素となっています。そこで、本研究は、制御された固体電解質/電極界面を有する全固体 Li 薄膜電池をモデル電池として作製し、「界面抵抗はどこまで下げられるのか?」という問いに答えるべく、研究を進めました。その結果、液体系の電解質/電極界面抵抗を大幅に下回る界面抵抗を有する全固体 Li 電池の作製に成功しました。

1. はじめに

Li イオン電池は電気化学分野の研究であり、「私たちが専門とする固体物性研究とは無縁だ」 とずっと思っていました。しかし、共同研究の縁があってこの分野に足を踏み入れると、その考 えは一変しました。特に今、全固体 Li 電池に関心が集まっています。この電池はすべて固体材 料から構成されているため、まさに、固体物性研究者の出番です。



Figure 1: 我々の研究ビジョン:固体物理(応用物理)の観点で深化した「酸化物エレクトロニ クス」技術と固体電気化学研究を融合し、新たな領域を切り拓く。 共同研究開始当初には言葉や習慣の壁に困惑しましたが、落ち着いて電池研究を見わたすと、 電池動作についてわかっていないことがまだまだ多いということを学びました。実デバイス電 極では導電助剤、集電体、結着剤などが電極材料と混ぜ合わされ、Liイオンの拡散経路、あるい は、反応に寄与する界面構造、その反応面積も知られておらず、定量的な物性研究が難しいのが 実情です。そのため、電池反応の背後にある物理と化学は未解明な点が多く、非常にチャレンジ ングな研究分野です。

そこで、我々は、固体電気化学研究に、固体物理学、あるいは、応用物理学の知見を導入し、 全固体電池研究を飛躍的に発展させたいと願っています(Fig. 1)。

特に解決したい課題の一つは、固体電解質/電極界面の界面抵抗低減です。すなわち、固体電 解質/電極界面をまたぐLiイオンのコンダクタンス(伝導性)をいかに向上し、界面抵抗を低減す るのか、という点です。我々の研究以前には、

1) 全固体 Li 電池の界面抵抗は、液体系の電解質/電極界面抵抗よりも小さくなるのか?

2) もし小さくなるならば、どこまで小さくできるのか?

という点がわかっていませんでした。すなわち、本当に全固体 Li 電池は、液体系を上回る性能が出るのか、私の知る限り、明確な実験的証拠はありませんでした。

そこで、我々は酸化物薄膜エピ技術を活用し、清浄、かつ構造を規定した界面を有するモデル 薄膜電池を作り(Fig. 2)、各種物理的手法を用いて研究を進めました。その結果、上記の疑問に 答えることができました。つまり、Li₃PO₄/LiCoO₂界面において、8.6 Ω cm²を実現することに成 功しました¹⁾。この界面抵抗は従来の固体電解質/電極界面抵抗よりも小さく、さらにその値は、 液体系の電解質/電極界面抵抗(約 25 Ω cm²)^{3),4)}よりも小さくなることがわかりました(Fig. 3)。

この結果は、全固体 Li 電池の将来性の高さを示しており、研究者・技術者に元気を与える結果です。

さらに、下記の項目についても、知見を得ました。

Li₃PO₄ 固体電解質
/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 電極界面においても、~5 Ωcmと極めて低い界面抵抗を実現しました⁴⁾。Liが界面をまたぐ際のコンダクタンスの活性化エネルギーは0.32 eVを示しました。この値は、超イオン伝導体におけるイオン伝導の活性化エネルギーと同程度であり、界面において極めて速いLi輸送が行われていることが明らかになりました。



Figure 2: 薄膜 Li 電池の模式図(a)と写真(b)。 LiCoO₂ と Li の直径はそれぞれ 1 mm と 0.5 mm である。 作製手法の詳細は、本稿の最後、「実験方法のまとめ」に 記した。



Figure 3: 薄膜 Li 電池のインピーダンススペクトル(充電状態:開放端電圧 4.2 V)

● LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 電極を用いた薄膜電池では、3600C で約半分の容量を充電することが できました。LiCoO₂では 100C 程度が限界だったので、大きな差が見られました。結晶構 造と方位などの影響があると考えています。

● X線 CTR(crystal truncation rod)法により界面構造を探ったところ、低抵抗界面では界 面近傍まで正極材料の結晶性が保たれていることを明らかにしました。

以上から、原子配列の乱れを最大限に抑え、かつ、化学的な汚染が少なく清浄な固体電解質/ 電極界面を有する電池では、極めて低い固体電解質/電極界面抵抗を示すことが明らかになりま した。全固体 Li 電池の界面抵抗の起源として、空間電荷層や化学的な反応相の存在が指摘され ています⁵⁾。我々は、空間電荷層自体は存在しますが、界面抵抗に与える悪影響はそれほど大き くないのではないか、と考えています。そして、最大要因は、界面における原子配列の乱れと化 学反応相の存在であると理解しています。

これらの知見をバルク体にフィードバックしていき、界面抵抗低減に貢献したいと考えてい ます。また、応用面では薄膜電池が注目を集めています。IoT時代を迎え、半導体チップがあら ゆる場所にばらまかれ、データを集める時代です。その半導体チップには通信機能があり、その 電源として薄膜電池が期待されています。そのようなアプリケーションに向けても薄膜電池研 究を進めたいと思っています。

本研究は、FIRST プログラム、NEDO、トヨタ自動車、JST-ALCA、JST-CREST、JST さきが け、科研費などの支援を受けて実施されました。

実験方法のまとめ

固体と固体の接触界面におけるイオン伝導性を定量的に評価するためには、

(1) 接合面積や結晶構造などの「構造を規定した界面」

(2) 大気暴露による水、二酸化炭素などの付着のない「清浄な界面」

という二つの項目を満たすことが望ましい。

これによりイオンが伝導する界面の面積などを規定し、界面構造とイオン伝導性の関係を明ら かにすることができる。上記の理想界面を有する薄膜型電池を作製するため、全真空プロセスに よる薄膜電池作製・評価システムを構築した(Fig. 4)。本システムは、パルスレーザー堆積法 (PLD)、スパッタリング法、真空蒸着法による成膜室、およびマルチプローバーを備えた電気 化学評価室と X 線光電子分光による元素・電子状態分析室から構成されている。すべてのチャ ンバーは 10⁻⁸ Pa 台の超高真空環境で接続されており、素子の作製から評価まで一度も大気に触 れずに行うことが可能である。

LiCoO₂を用いた薄膜全固体 Li 電池(Figure 2)は、基板として Al₂O₃(0001)単結晶を用い、その 上に集電体として Au 薄膜(100 nm)を DC スパッタ法により成膜した。その後、正極として LiCoO₂薄膜(100 nm)をパルスレーザー堆積法(KrF エキシマレーザー:波長 248 nm)により作製 した。なお、下地の Au 薄膜をあらかじめ熱処理することにより結晶方位のそろった(c 軸配向) LiCoO₂薄膜を得た。続いて、固体電解質として Li₃PO₄薄膜(500 nm)を PLD(ArF エキシマ レーザー:波長 193 nm)、あるいはスパッタにより作製した。最後に、負極として Li 金属薄膜 (600 nm)を真空加熱蒸着した。これら薄膜作製の際には、真空チャンバー内でメタルマスクを切 り替え、電池素子パターンを形成した。



Figure 4. 全真空プロセスによる薄膜電池作製・評価システム

 $[\]neq - \nabla - F$: solid-state batteries, solid-state Li batteries, interface, interface resistance, solid electrolyte

引用文献

- 1) Haruta et al., Nano Lett. 15 (2015) 1498.
- 2) Iriyama et al., J. Power Sources 146 (2005) 745.
- 3) Iriyama et al., J. Power Sources 137 (2004) 111.
- 4) Kawasoko et al. submitted.
- 5) Takada, Acta Mater. 61 (2013) 759.

Intrinsic interface resistances of Solid-electrolyte/electrode interfaces in solid-state Li batteries

Taro HITOSUGI* and Susumu SHIRAKI[†],

*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552 [†]Nippon Institute of Technology Saitama 345-8501

Solid-state Li batteries (LBs) are promising energy-storage devices owing to their highenergy densities with improved safety. However, the large interface resistance at the interface of solid-electrolytes and electrodes hinders the development of solid-state LBs. We fabricated thinfilm LBs with electrolyte/electrode interface resistance below ~ 5 Ω cm²; the value is smaller than that observed in liquid-electrolyte-based Li-ion batteries. These studies strongly encourage solid-state Li battery research, by demonstrating the very low interface resistance leading to the fast charging and discharging.