

# 全固体リチウム電池の酸化物電解質 / 電極界面におけるイオン伝導特性

春田 正和 同志社大学 研究開発推進機構

白木 将 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構

一杉 太郎 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構

## 1. はじめに

現在、リチウムイオン電池の大型化に対する需要が高まっている。環境問題に対する関心の高まりから、電気自動車やハイブリッド自動車の車載用途として、あるいは、風力や太陽光発電システムと併設した電力貯蔵用の大型蓄電池として、リチウムイオン電池の利用が期待されている。しかし、現在の有機電解液を用いたリチウムイオン電池は発火の危険性を秘めており、安全性の観点から大型化に問題がある。そこで現在注目を集めているのが全固体リチウム電池である<sup>1)</sup>。

全固体電池は全ての部材が不燃性の固体で構成されているため、発火の危険性がなく高い安全性を有している。しかし、全固体電池を実用化するためには解決しなくてはならない問題がある。その一つが、電解質 / 電極界面における大きな界面抵抗である。高い界面抵抗に起因して高速な充放電が困難であり、全固体電池の実用化のためには、界面抵抗発生メカニズム解明と抵抗低減が必要不可欠である。

界面抵抗の低減手法の一つとして、電解質 / 電極界面への緩衝層の挿入が提案されており、最適な材料選択など工学的工夫が進められ、界面抵抗の低減に成功している<sup>2,3)</sup>。しかしながら、界面抵抗の起源については、空間電荷層の影響<sup>4)</sup>、イオンミキシング、別物質の生成等が提案されているものの、いまだ決定的でなく、界面抵抗低減の指針が得られていないのが現状である。このよ

うに電解質 / 電極界面におけるイオン伝導機構の理解が遅れている原因の一つとして、現在開発が進められている全固体電池の多くが、図1(イ)に示すようなバルク型の構造であることが挙げられる。バルク型の全固体電池は粉末原料をベースとしているため、電解質 / 電極界面において、接合面積、結晶構造および配向方向が規定されておらず、界面におけるイオン伝導機構の把握を困難なものにしていた。そこで我々は、図1(ロ)に示すような、正極活物質、固体電解質、負極活物質が積層された薄膜電池に着目した。このような積層構造をした薄膜電池は、界面におけるイオン伝導特性を理解するための理想的なプラットフォームになりうる。全真空プロセスによる薄膜電池作製装置を構築し、作製条件の最適化を行ったところ、液体電解液を用いた場合よりも低い界面抵抗を有する薄膜電池が得られた<sup>5)</sup>。本稿では、この結果とともに界面抵抗低減の指針について紹介する。

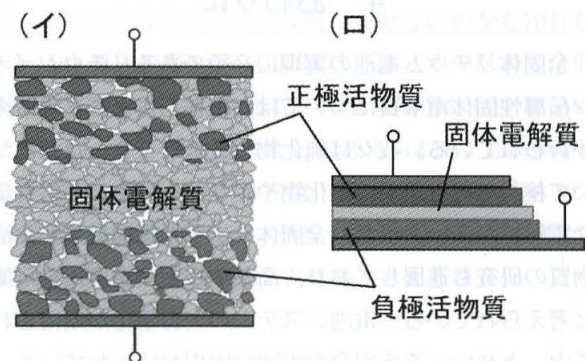


図1 (イ) バルク型全固体電池, (ロ) 薄膜型全固体電池



## 2. 全固体電池におけるリチウムイオン伝導

図2に全固体電池におけるリチウムイオンの伝導を模式的に示す。ここで、イオンの①負極→②負極/電解質界面→③電解質→④電解質/正極界面→⑤正極という移動を考える。①から⑤までの移動において、イオンはそれぞれの過程で抵抗を受ける。現在、電極および電解質の材料開発が進んでおり、高いイオン伝導度が得られている<sup>6)</sup>。このため、適切な電極活物質および電解質の材料を選択することにより、①、③、⑤の抵抗は実用上無視できるほど小さくできる。一方、②および④の電解質/電極界面はイオンの移動において大きな障害となる。ここで、負極に金属リチウムを用いた場合には、金属リチウム/電解質の界面抵抗は無視できるほど小さくなる。一方、硫化物電解質/酸化物電極の固体接触界面では、界面に形成される空間電荷層が界面抵抗の起源になることが報告されている<sup>2,4)</sup>。さらに、界面の形成時に

- 大気暴露による吸着、コンタミネーション
- 吸着物質・電解質・電極材料との反応層
- 結晶構造の乱れ(欠陥)

など、イオン伝導の障害となる要因が導入される。以上を踏まえて、界面におけるイオン伝導特性を把握するための理想的な界面は、以下を満たすことが望ましい。

- (1) 大気暴露による水分、二酸化炭素などの吸着がなく、反応層などを形成していないこと。“清浄な界面”
- (2) 接合面積、結晶構造および結晶配向が規定されていること。作製プロセスに起因したダメージなどによる欠陥を含まないこと。“構造を規定した界面”

このように清浄かつ、構造が規定された界面においては、低い界面抵抗が得られることが期待される。

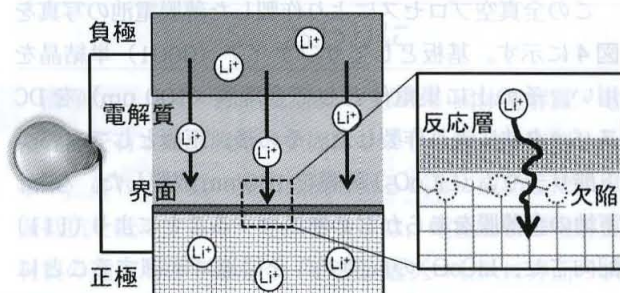


図2 電解質/電極界面におけるイオン伝導経路

## 3. 薄膜型リチウム電池の作製

上記のような理想界面を有する薄膜電池を作製するため、図3に示すような全真空プロセスによる薄膜電池製造・評価システムを構築した。本システムは、パルスレーザー堆積 (pulsed laser deposition, PLD) 法、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特性評価室とX線光電子分光(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)による元素・電子状態分析室から構成されている。これらの成膜・評価室は全て  $10^{-8}$  Pa 台の超高真空の搬送経路によって接続されており、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。

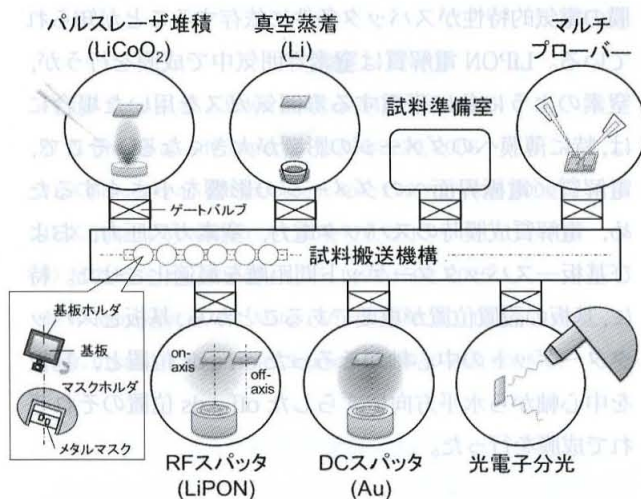


図3 全真空プロセスによる薄膜電池作製・評価システム



この全真空プロセスにより作製した薄膜電池の写真を図4に示す。基板としてサファイア(0001)単結晶を用い、その上に集電体として金薄膜(100 nm)をDCスパッタ法により作製した。その後、正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)薄膜を100 nm成膜した。なお、下地の金薄膜をあらかじめ熱処理することにより(111)配向させ、LiCoO<sub>2</sub>の成膜条件を最適に制御することにより結晶方位のそろった(c軸配向)LiCoO<sub>2</sub>薄膜を得た。続いて、固体電解質として窒素添加リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>N<sub>x</sub>, LiPON)をRFスパッタ法により作製した。最後に、負極として金属リチウム薄膜(600 nm)を真空加熱蒸着法により作製した。これら薄膜の作製において、超高真空環境下においてメタルマスクを切り替えることにより、図4に示すような電池素子パターンを形成した。

全ての成膜プロセスを超高真空下で行い、一度も大気暴露せずに電池構造を作製することにより、清浄な電解質/電極界面を得ることが可能である。また、正極材の成膜においてはエピタキシャル成長技術を利用し、結晶方位を規定した。さらに、電解質のスパッタ成膜において、界面に導入されるダメージ(欠陥)に着目した。一般的に、RFスパッタにおいて、負に帯電したイオンが基板に衝突することにより薄膜中に欠陥が導入され、薄膜の電気的特性がスパッタ条件に依存することが知られている。LiPON電解質は窒素雰囲気中で成膜を行うが、窒素のように負に帯電する雰囲気ガスを用いた場合には、特に薄膜へのダメージの影響が大きくなる。そこで、電解質/電極界面へのダメージの影響を小さくするため、電解質成膜時のスパッタ電力、窒素ガス圧力、および基板-スパッタターゲット間距離を最適化させた。特に、基板の設置位置が重要であることから、基板とスパッタターゲットの中心軸がそろったon-axis位置と、基板を中心軸から水平方向にずらしたoff-axis位置のそれぞれで成膜を行った。

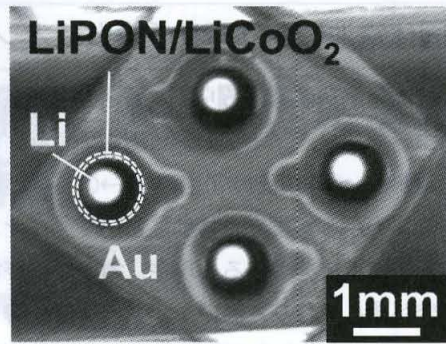


図4 薄膜電池の写真

#### 4. 薄膜型リチウム電池の電気化学特性評価

図5に作製した薄膜電池の充放電特性を示す。充電および放電曲線において、3.9 V付近に電位の平坦部分が観測された。また、4.15 V付近において曲線の変曲点が観測された。このような充放電曲線は、LiCoO<sub>2</sub>を用いたリチウムイオン電池の理想的な振る舞いである。さらに、充放電動作を100回繰り返しても、充放電曲線に変化はほとんど見られず、放電容量の低下もなかった。このように、全真空プロセスを用いて安定的に動作する薄膜電池が作製できた。

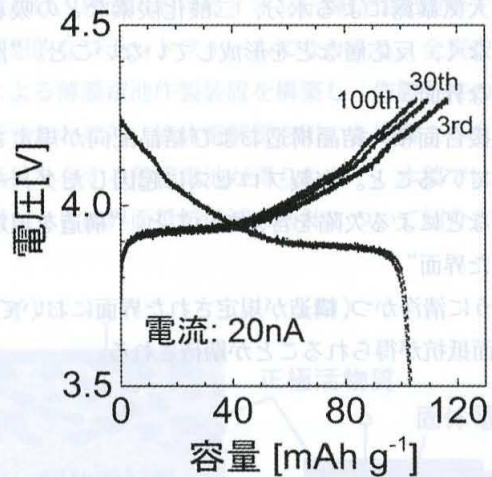


図5 薄膜電池の充放電特性



続いて、薄膜電池の界面抵抗を評価するため交流インピーダンス測定を行った。off-axis 位置で成膜した LiPON 電解質を有する薄膜電池のインピーダンススペクトルを図 6 に示す。インピーダンススペクトルのナイキストプロットにおいて、二つの円弧が観測された。高周波領域 ( $10^6 \sim 10^3$  Hz) の半円は LiPON 電解質のインピーダンス成分、そして中周波領域 ( $10^3 \sim 10^1$  Hz) の小さな半円は界面抵抗成分に起因している。このインピーダンススペクトルに等価回路に基づくフィッティングを行った結果、界面抵抗は  $8.6 \Omega \text{ cm}^2$  と導出された<sup>5)</sup>。一方、on-axis 位置で成膜した LiPON から成る薄膜電池の界面抵抗は、 $880 \Omega \text{ cm}^2$  と見積もられ、off-axis の場合に比べ 100 倍も大きくなった。LiPON 成膜において、スパッタターゲットと基板が対向した on-axis 位置の場合には、負に帯電した窒素および酸素イオンが  $\text{LiCoO}_2$  表面に衝突する確率が高くなり、 $\text{LiCoO}_2$  表面にダメージ (欠陥) をもたらしたと考えられる。

off-axis 位置で作製した場合に得られた界面抵抗 ( $8.6 \Omega \text{ cm}^2$ ) は、これまで全固体電池において報告されている値<sup>7)</sup> より一桁低いものであった。さらにこの値は、液体電解質 /  $\text{LiCoO}_2$  界面において報告された界面抵抗 ( $25 \Omega \text{ cm}^2$ )<sup>7)</sup> よりも低い。この低い界面抵抗は、これまで界面抵抗の起源と考えられてきた空間電荷層の影響が、LiPON/ $\text{LiCoO}_2$  界面においては無視できることを示している。

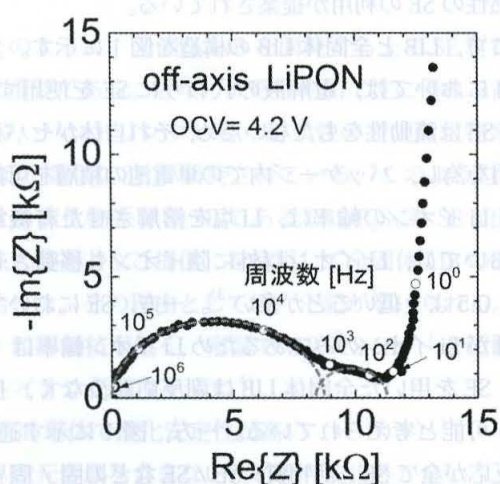


図 6 薄膜電池のインピーダンススペクトル

## 5. おわりに

清浄かつ、ダメージ (欠陥) の少ない固体電解質 / 電極界面を有する薄膜型の全固体リチウム電池を作製した結果、きわめて低い界面抵抗を得ることに成功した。界面抵抗を低くするうえで重要な点は、電極および電解質材料の選択だけではなく、その製造プロセスに界面の状態が強く依存するため、界面形成プロセスを制御することである。作製条件を最適化した全真空プロセスにより作製した薄膜電池の界面抵抗は、液体電解質を用いた場合よりも低く、空間電荷層による界面抵抗増大の効果が無視できることが示唆された。さらにこの結果は、液体電解質を用いた場合よりも高速な充放電動作が可能な全固体電池の可能性を示す。界面抵抗の低減が全固体電池の実用化の鍵であり、本結果は「どこまで界面抵抗を小さくできるのか」という目標を提示するものである。

## 謝辞

本研究は、FIRST プログラム、トヨタ自動車、科学研究費補助金、JST-ALCA の支援を受けて行われた。また、熊谷明哉博士、鈴木竜氏、高木由貴氏、清水亮太博士の協力により行われた。ここに感謝の意を表します。

## 文献

- 1) J. B. Bates *et al.*, J. Power Sources, 54, 58-62, 1995
- 2) N. Ohta *et al.*, Adv. Mater., 61, 2226-2229, 2006
- 3) A. Sakuda *et al.*, J. Electrochem. Soc., 156, A27-A32, 2009
- 4) K. Takada, Acta Mater., 61, 759-770, 2013
- 5) M. Haruta *et al.*, Nano Lett., 15, 1498-1502, 2015
- 6) N. Kamaya *et al.*, Nat. Mater., 10, 682-686, 2011
- 7) Y. Iriyama *et al.*, J. Power Sources, 146, 745-748, 2005