真空プロセスによる電極/固体電解質接合界面の 作製と界面抵抗の低減

白木 將 日本工業大学 基幹工学部 教授 一杉 太郎 東京工業大学 物質理工学院 教授

1 はじめに

正極, 電解質, 負極のすべての部材を固体で構成する 全固体リチウム電池は,高いエネルギー密度,出力,安 全性を兼ね備えた次世代の高性能蓄電池として期待さ れ、活発な研究が行われている。全固体リチウム電池と 液系電池の大きな違いは、(1) 電解質が固体であること、 そして(2) リチウムイオンが電極と固体電解質が接合 する固体/固体界面を移動することである。とくに本稿 で着目するのは後者であり、全固体リチウム電池の実用 化に向けて、その電極/固体電解質界面の低抵抗化が急 務となっている。電極内部および固体電解質内部におけ るリチウムイオン伝導がいかに高速であっても、それら 2つの接合界面をまたぐときの電極/固体電解質界面抵 抗が大きければ、界面でのリチウムイオン伝導が律速 となり全固体リチウム電池の高速な充放電ができないか らである。高い界面抵抗の起源として、空間電荷層の影 響¹⁾,空隙,イオンミキシング,別物質の生成などが考 えられるが、その起源を解明することは容易ではない。 その理由として、これまで報告されている全固体リチウ ム電池研究の多くが、粒状の電池材料を混合したバルク タイプであり(図1(a)),界面をまたぐリチウムイオン 伝導性と界面構造の相関を評価することが困難であった ことが挙げられる。

電極/固体電解質界面におけるイオン伝導特性を理解 するためには、それに適した界面の形成が必要である。 そこで我々は、図1(b)に示すような、正極、固体電 解質、負極の各薄膜を積層した薄膜型全固体電池に着目

した。薄膜の積層により形成された界面は、原子配列, 接合面積,結晶配向などの界面構造を規定でき,電極/ 固体電解質界面におけるイオン伝導性を定量的に評価で きる利点がある。また,界面形成時に生じる大気暴露に よるコンタミネーション,吸着物質と固体電解質ならび に電極材料との反応層、界面の結晶構造の乱れはイオン 伝導の障害となり得る。以上を踏まえ、我々は、試料を 一度も大気暴露しない全真空プロセスによる薄膜型全固 体モデル電池製造・評価システムを構築した(図2)²⁾。 制御された環境で作製された"理想的な界面"を有する 薄膜型モデル電池を用いることにより、バルクタイプの 電池では解決困難な課題、すなわち界面抵抗の発生起源 を明らかにすることができる。本稿では、低い界面抵抗 を示す全固体電池の電極/固体電解質界面の構造につい て議論し,界面抵抗低減の指針について報告する。また, 5V 級正極を用いた全固体電池の高速充放電についても 紹介する。



図1 (a) バルク型全固体電池(b) 薄膜型全固体モデル電池



図2 全真空プロセスによる薄膜型全固体モデル電池製造・評価システム

2 真空プロセスによる 3 薄膜型全固体モデル電池の作製

電極と固体電解質の接合界面におけるイオン伝導性を 定量的に評価するための"理想的な界面"とは、

- (1) 接合面積や結晶構造などの"構造が規定された 界面"
- (2) 大気暴露による水,二酸化炭素などの付着が無い"清浄な界面"

である。上記の"理想的な界面"を有する薄膜型全固 体モデル電池を作製するため、全真空プロセスによる 薄膜型全固体モデル電池製造・評価システムを構築した (図 2)。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。

図3は,作製したモデル電池の模式図および写真である。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 薄膜を PLD(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 結晶方位が揃った(c軸配向)LiCoO₂薄膜を得た。続いて、 固体電解質として Li₃PO₄ 薄膜を RF スパッタ法により 作製した。その際、スパッタターゲットと基板との位置 関係を on-axis と off-axis 配置の 2 通りで作製して界面 抵抗値を比較した。最後に、負極として Li 金属薄膜を 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、図 3 の電池素子 パターンを形成した。



図 3 モデル電池の模式図 (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

3 交流インピーダンス測定による 電極/電解質界面抵抗の分離計測

作製したモデル電池は理想的な充放電動作を示し, 100サイクルの充放電動作においても容量劣化は認めら れなかった。このモデル電池の界面抵抗を交流インピー ダンス法により評価した(図4)。その結果, off-axis 位 置でLi₃PO₄を成膜したモデル電池では、インピーダン ススペクトルより導出した界面抵抗は 8.6 Ω cm²と極 めて小さい値を得た(図4,破線で示した低周波側の 円弧直径が界面抵抗を示す)³⁾。一方,基板とスパッタ ターゲットの中心軸が揃った on-axis 位置で LiaPO4 を 成膜した場合には,界面抵抗が880 Ω cm² と大きくなっ た。一般にスパッタ法では、RF 出力や導入ガス分圧だ けでなく、ターゲット・基板間の配置関係で薄膜の特性 ならびに薄膜表面・界面の状態が大きく変化することが 知られている。on-axis 位置ではスパッタ成膜中のイオ ン衝突の影響が大きいため、LiCoO2 表面にダメージを もたらしたと考えられる。off-axis 位置で作製した際の 界面抵抗 (8.6 Ω cm²) は、これまで全固体電池におい て報告されている値4)より一桁低い。さらにこの値は、 液体電解質 / LiCoO2 界面において報告された界面抵抗 (25 Ω cm²)⁴⁾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,電極 LiCoO₂ / 固体電解質 Li₃PO₄ の界面においては 極めて小さいことを示している。

4 放射光 X 線回折による 電解質/電極界面の構造評価

電極/固体電解質界面の界面抵抗は、電極と固体電 解質の材料の組み合わせだけで決まるのではなく、そ の界面作製プロセスにより大きく変化することが分かっ た。同様の傾向は、固体電解質 Li₃PO₄ を PLD (ArF エキ シマレーザー:波長 193 nm)法で作製したモデル電池 でも観測された⁵⁾。具体的には、パルスレーザーの繰り 返し周波数を変化させると、繰り返し周波数 20 Hz で 固体電解質 Li₃PO₄ を成膜したとき(180 Ω cm²)より も、繰り返し周波数 5 Hz で成膜したとき(5.5 Ω cm²) の方が、界面抵抗が低くなった。そこで、「電極/電解 質界面形成時の界面へのダメージとはどのようなもの か?」、そして「低抵抗な電極/電解質界面とは、どの ような構造の界面であるのが?」という問いに答えるた め、放射光 X 線結晶トランケーションロッド (crystal



図4 モデル電池の交流インピーダンス測定の結果。(a) 低抵抗界面(off-axis 配置で界面作製) と (b) 高抵抗界面(on-axis 配置で界面作製)

truncation rod, CTR) 散乱測定⁶⁾ により,低抵抗界面と 高抵抗界面の界面構造の違いを調べた。

試料としては、Al₂O₃(0001) 単結晶基板上に LiCoO₂ 薄膜(10 nm)を PLD 法で成長させ、続いて Li₃PO₄ 薄 膜(50 nm)を、低抵抗界面および高抵抗界面と同じ条 件(パルスレーザー繰り返し周波数 5 Hz および 20 Hz) で成膜したものを用いた。また、比較として、LiCoO₂ 薄膜上に Li₃PO₄ 薄膜を成膜しない単膜試料ついても測 定を行った。

図5(a)に上記3試料から得られたCTR 散乱プロファ イルを示す。散乱プロファイルには、LiCoO₂の0003 ブラッグピークに加えて、そのピークの裾にLiCoO₂薄 膜の厚さに相当するフリンジが観測されていることか ら、薄膜が高い結晶性を示すことが分かる。また、低抵 抗試料(5Hz)と高抵抗試料(20 Hz)の0003ブラッ グピーク近傍の散乱強度を比較すると、低抵抗試料より も高抵抗試料の強度がより急激に減少しており、高抵抗 試料の界面近傍の結晶性が劣っていることが直感的に理 解できる。

図5(b)には、CTR 散乱プロファイルを解析して得 られた界面近傍の電子密度プロファイルを示す。電子 密度プロファイルの各ピークは、LiCoO2薄膜中のLi原 子層, Co原子層, O原子層に対応し, LiCoO2の薄膜内 部(深さ 10 - 30 Å)では、各原子層の鋭いピークが分 離していることから,低抵抗試料と高抵抗試料のいず れにおいても高い結晶性を有することが示唆される。一 方, LiCoO₂とLi₃PO₄の界面近傍(深さ0Å)では、低 抵抗試料と高抵抗試料で大きな違いがみられる。すなわ ち,低抵抗試料では,深さ0Åでの界面近傍において も、Co原子層の鋭いピークの両側にO原子層に相当す る2つのピークが観測されるのに対して、高抵抗試料に おける深さ0 Å 近傍のピークはブロードである。つま り、Li原子、Co原子、ならびにO原子が本来あるべき 原子位置からずれた位置にあることを示しており, 界面 近傍の結晶性が乱れていることが分かる。解析により得 られた原子位置ゆらぎσの大きさは,薄膜内部では,低 抵抗試料で $\sigma_b = 0.4 \pm 0.3$ Å,高抵抗試料で $\sigma_b = 0.6$ ±0.5 Åであり、両者で大きな差はみられなかった。一 方,界面近傍の原子位置ゆらぎは,低抵抗試料でσ_s=0.5 ± 0.4 Å,高抵抗試料で $\sigma_s = 1.9 \pm 0.9$ Åであり,高 抵抗試料が極めて大きな値を示した。高抵抗試料におけ る大きな原子位置ゆらぎは、LiCoO₂ の CoO₂ 層の厚さ に相当するほど大きく、高抵抗界面ではその結晶性が失 われてアモルファスに近い状態にあると言える。

以上の結果は、低抵抗界面では、界面での原子配列 がより規則的であることを示しており、電極/電解質界 面形成時の原子配列の乱れをいかに抑制するかが重要で あることが示唆される。この低抵抗試料のプロファイル は、Li₃PO₄を成膜していない LiCoO₂ 単膜の電子密度プ ロファイルと比較すると、少しブロードである。したがっ て、さらなる界面形成条件の最適化によって結晶性の高 い固体と固体の接触界面を形成することができれば、よ り低い界面抵抗が得られることも期待できる。



図5 (a) 低抵抗界面の試料(5 Hz-Li₃PO₄/LiCoO₂) と高抵抗 界面の試料(5 Hz-Li₃PO₄/LiCoO₂)のX線CTR 散乱プロ アイル。(b) Li₃PO₄/LiCoO₂ 界面近傍の電子密度プロファ イル。点線は参照試料であるLi₃PO₄ 電解質薄膜が無い LiCoO₂ 単膜の電子密度プロファイル

MATERIAL STAGE Vol.19, No.3 2019 29

5 5V 級正極を用いた全固体電池の 高速充放電

全固体電池には高電圧化と高速充放電が期待されてい る。現在普及しているLiイオン電池は,正極に充放電 電圧が4V程度のLiCoO₂を使用している。その充放電 電圧を現在の4Vから5Vにすることができれば,エ ネルギー密度の向上にもつながる。ここでは、5V級正 極LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄を利用したモデル電池の作製、5V級 正極LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/固体電解質Li₃PO₄界面抵抗の定量 評価ならびに高速充放電特性について紹介する。

4V 級 正極 LiCoO₂ の場合と同様に、5V 級 正極 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ おいても電極/固体電解質界面の界面 抵抗は、7.6 Ω cm²と極めて小さい値を得ることがで きた(図 6 (a))⁷⁾。これは、従来報告されていた界面



図 6 5V 級正極 LiNi₀₅Mn₁₅O₄ を用いたモデル電池の(a) 交流 インピーダンス測定,(b) 高速充放電曲線,(c) 高速充 放電(3600C) におけるサイクル特性

抵抗より2桁程度低い値であり,液体電解質を用いた LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄のリチウムイオン電池の界面抵抗の5分 の1程度の値である⁸⁾。また,界面抵抗の温度依存性か ら見積もられた活性化エネルギーは0.31 eV であった。 過去の液体電解質を用いた電池の活性化エネルギーは 0.62 eV であり、半分程度の低い値である⁹⁾。これは超 イオン伝導体における活性化エネルギーの0.25 eV に匹 敵し¹⁰⁾, Li₃PO₄ のイオン伝導に関する活性化エネルギー 0.50 eV を下回る値が得られている。

このような低抵抗界面を有するモデル電池は,電流 密度14 mA/cm²(3600C) での良好な高速充放電特性 を示した。この電流値は,従来のLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄を用い た全固体リチウム電池での0.67 mA/cm²(10 C) より 大きな電流密度での充放電実現となる。図6(c)には 2.8 -5.8 Vの間での14 mA/cm²(3600C)のサイクル特 性を示す。充放電容量は,100 サイクル後でも減少せず, 充放電曲線の形状にも変化は無かった。高い電流密度の 充放電でもリチウムデンドライドなどは生成せず,安定 な界面が実現していると考えられる。

6 おわりに

清浄な電極/電解質界面を有し、かつ、イオン伝導経 路を規定した薄膜型の全固体リチウム電池(モデル電池) を真空プロセスで作製した結果、極めて低い抵抗を示す 電極/電解質界面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 だけでなく,界面形成プロセスを制御することであり, 界面近傍の原子配列の乱れを抑制することである。まさ に, 原子レベルでの界面構造の精密制御が必要とされて いる。作製条件を最適化した全真空プロセスにより作製 したモデル電池の界面抵抗は,液体電解質を用いた場合 よりも低く, 高速な充放電動作, 高出力を特徴とする全 固体電池の実現可能性を示すとともに、全固体リチウム 電池の将来性の高さを示すものである。本研究で得られ た指針をもとに、電極/電解質界面の形成プロセスに、 さらなる工夫が施され、全固体電池の実用化につながる ことが期待される。

謝辞

本研究は、トヨタ自動車株式会社、NEDO、科学研究 費補助金、JST-CREST、JST-ALCA、JKA、私立大学研究ブ ランディング事業の支援を受けて行われた。この場を借 りて深く感謝を申し上げたい。

参考文献

- 1) K. Takada, Acta Mater., 61, 759-770 (2013)
- M. Haruta, S. Shiraki, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi, Solid State Ionics 285, 118 (2016)
- M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi, Nano Lett. 15, 1498 (2015)
- Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, J. Power Sources, 146, 745-748 (2005)
- S. Shiraki, T. Shirasawa, T. Suzuki, H. Kawasoko, R. Shimizu, and T. Hitosugi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 41732 (2018)
- 6) 白澤徹郎, 高橋敏男, 日本結晶学会誌 56, 263 (2014)
- H. Kawasoko, S. Shiraki, T. Suzuki, R. Shimizu, T. Hitosugi, ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 27498-27502 (2018)
- N. Kuwata, N. Iwagami, Y. Tanji, Y. Matsuda, J. Kawamura, J. Electrochem. Soc. 157, A521-A527 (2010)
- M. Kaneko, Y. Ishii, W. C. West, M. Motoyama, Y. Iriyama, ECS Meeting Abstracts MA2015-01, 402 (2015)
- N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, Nat. Mater. 10, 682-686 (2011)

1