

固体電解質/電極界面の 界面抵抗発生起源の解明

東北大AIMR 白木将、鈴木竜、河底秀幸

産業技術総合研究所 白澤徹郎

東工大理工 一杉太郎、清水亮太

1. 研究背景

研究の狙い(全固体電池における電解質/電極界面抵抗の低減)

全真空プロセス(PLD、スパッタ、真空蒸着)を用いた

全固体薄膜電池の作製とイオン伝導評価

2. PLDによる Li_3PO_4 電解質薄膜の作製

インピーダンス計測による電解質/電極界面抵抗評価

レーザー繰り返し周波数(成膜レート)と界面抵抗

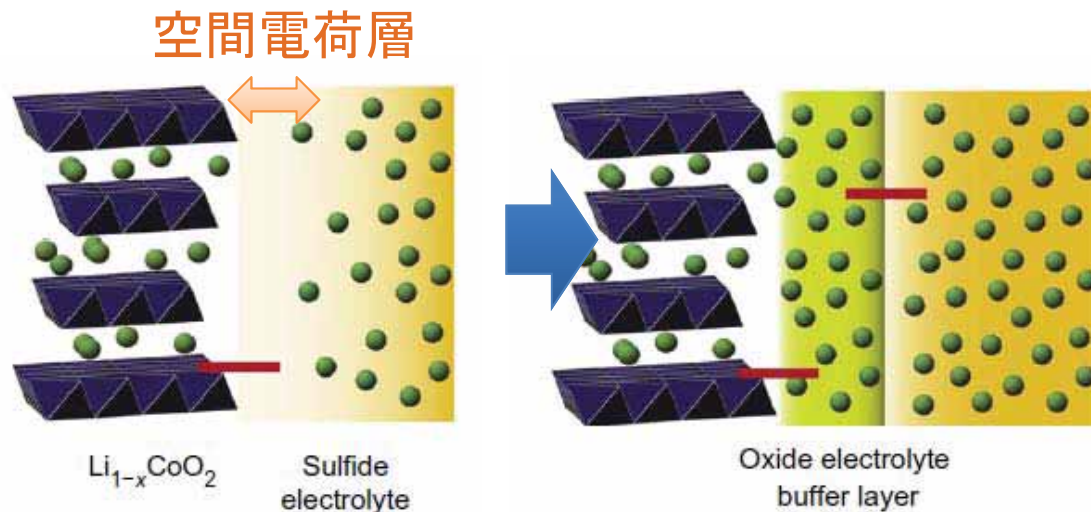
3. 表面X線回折、CTR散乱法による界面構造評価

4. 考察とまとめ

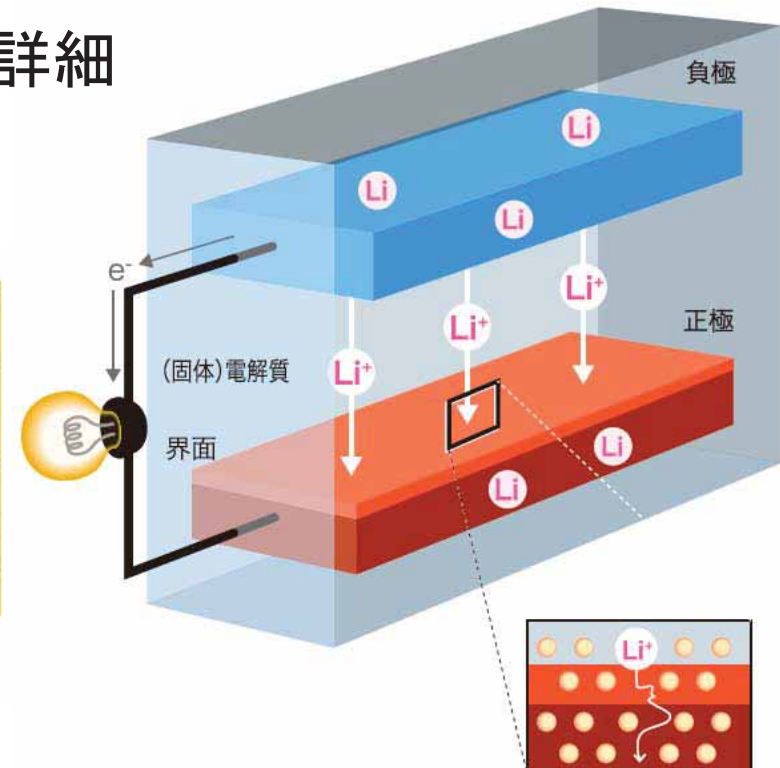
研究背景

全固体電池の開発課題

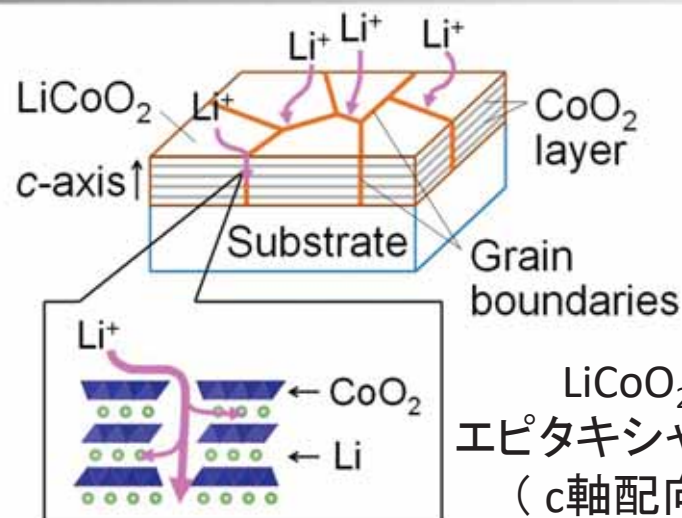
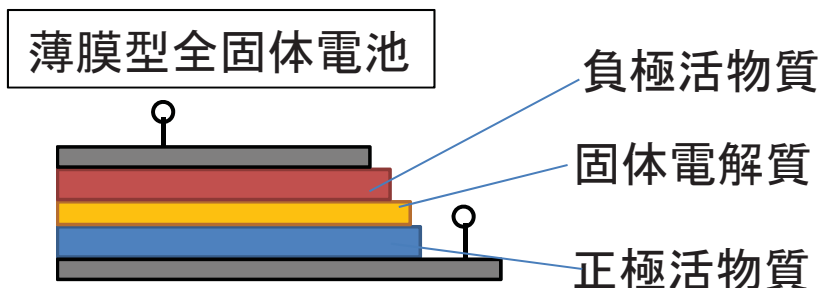
- ◆ 高いイオン伝導性を示す活物質、電解質の材料開発
- ◆ 電解質/電極界面における高い界面抵抗
 - ・空間電荷層の影響
 - ・バッファー層による界面抵抗の低減
- ◆ 界面におけるイオン伝導機構の詳細
- ◆ 界面抵抗低減への指針



Takada *et al.*, Acta Materialia (2013)



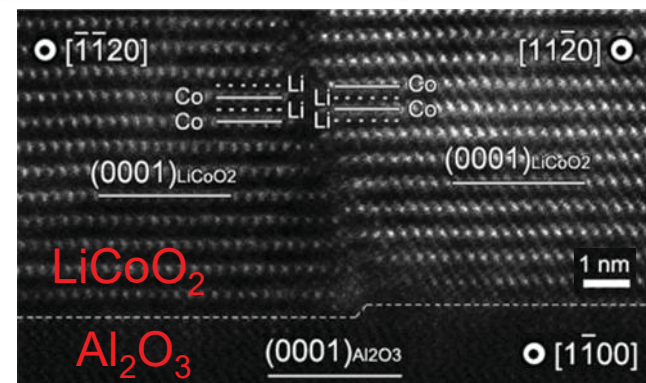
薄膜型リチウムイオン電池



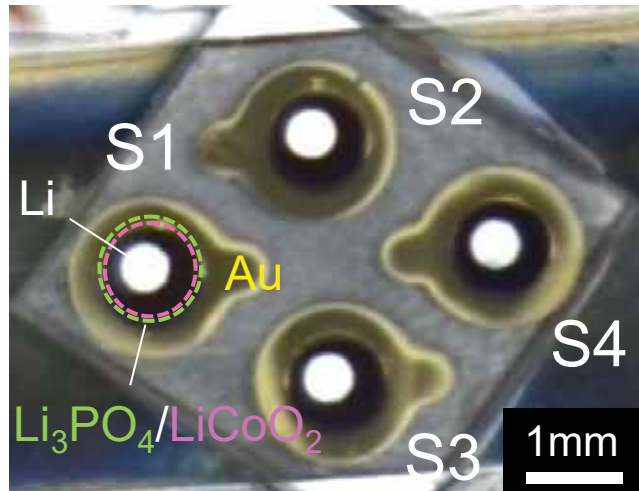
- ✓ 理想的な界面を形成し、定量評価
 - ◆ 構造を規定 (イオン伝導経路を規定)
 - (接合面積、結晶構造、結晶方位を規定)
 - ◆ 清浄な界面を形成
 - (大気暴露によるH₂O、CO₂などの付着を防ぐ)

戦略

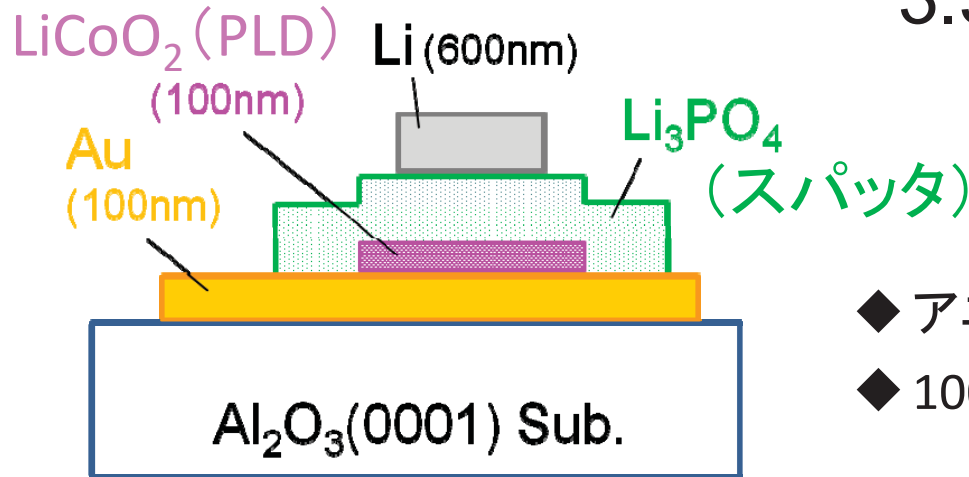
- ◆ エピタキシャル薄膜の利用により構造を規定した電解質/電極界面
- ◆ 全真空プロセスによる清浄な電解質/電極界面を作製
- ◆ 電解質/電極界面におけるイオン伝導の定量評価



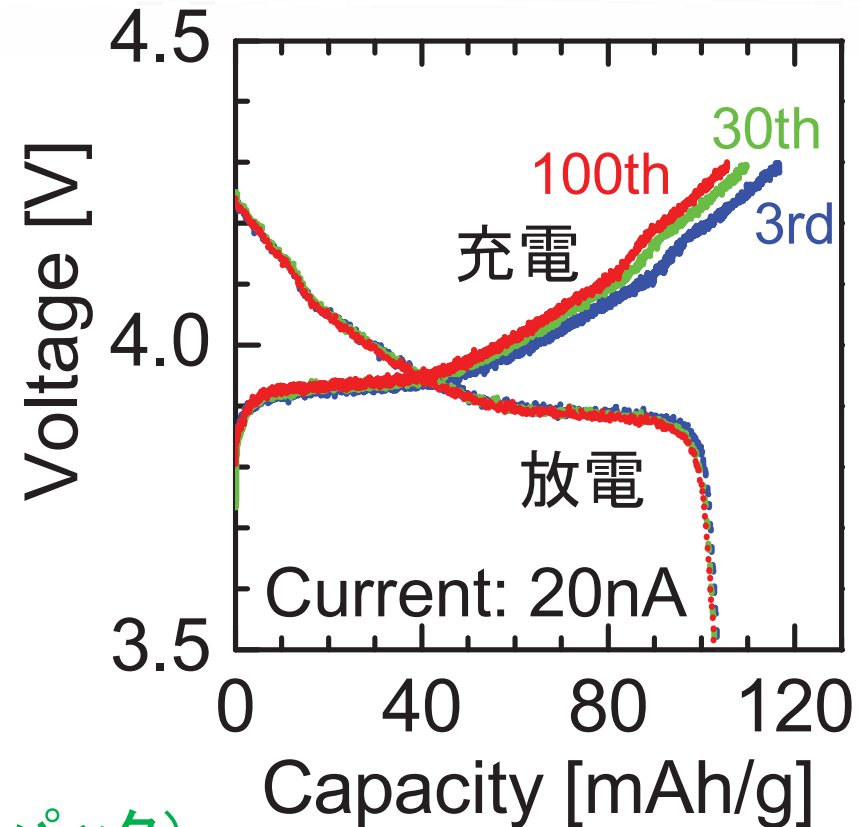
全固体薄膜電池 (LiCoO₂/Li₃PO₄/Li)



Active area: $0.25 \times 0.25 \times \pi \text{ mm}^2$



素子構造断面図



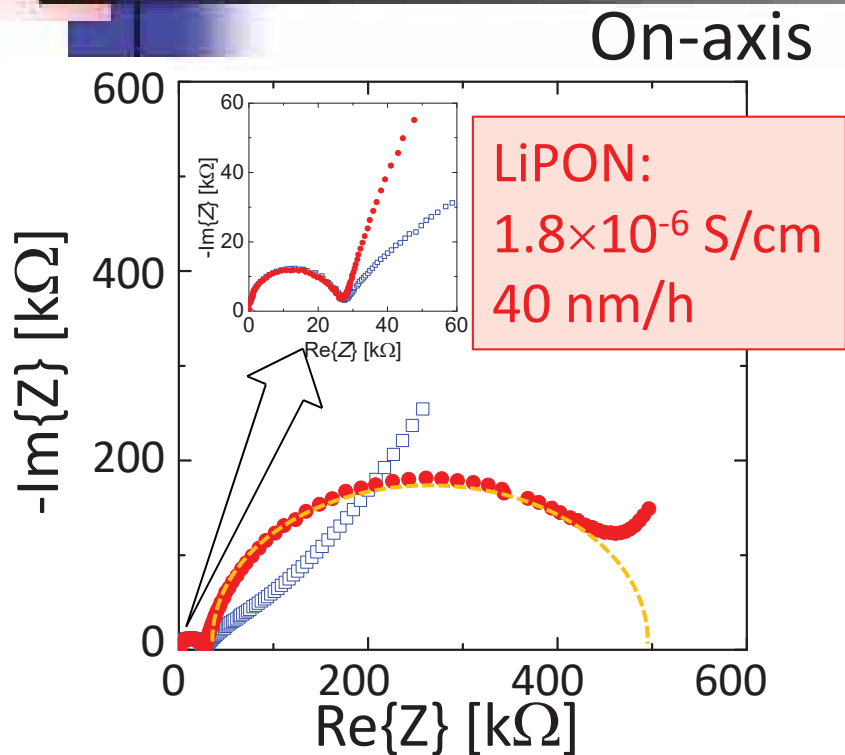
充放電特性

- ◆ アニール処理無しで良好な電池動作
- ◆ 100サイクルで容量劣化なし

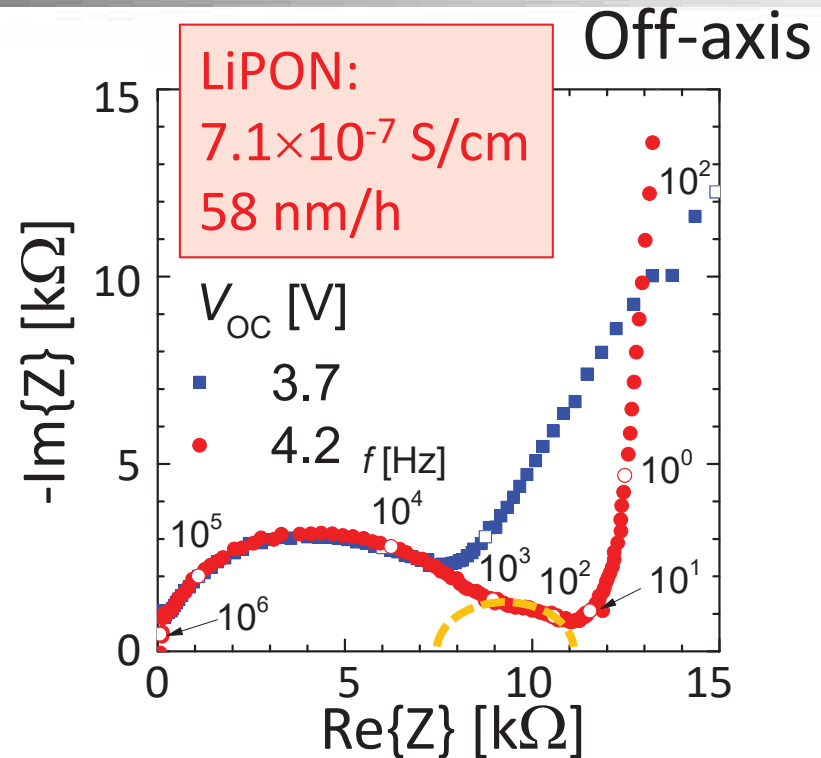
電気化学会2014秋

Nano Letters 15 (2015) 1498.

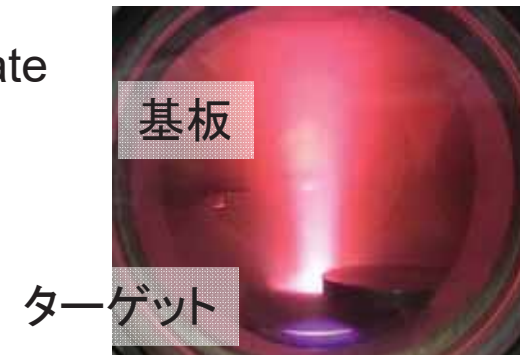
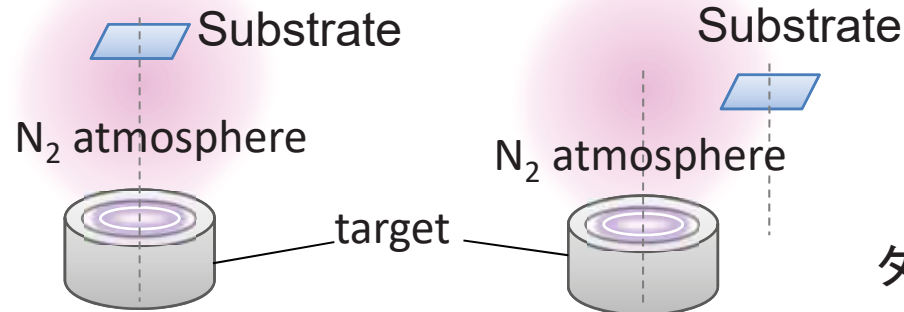
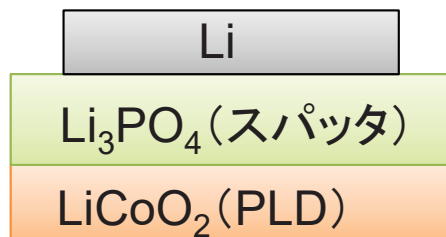
基板-ターゲット配置の界面抵抗への影響



界面抵抗: $880 \Omega\text{cm}^2$



界面抵抗: $8.6 \Omega\text{cm}^2$



スパッタを用いた電解質成膜の実験で得られた知見

- ・ 成膜時の電極表面への**ダメージ低減**により界面抵抗減少
- ・ 電解質/電極界面が**清浄かつ構造の乱れがない**ことが鍵

本研究の取り組み

制御性の良い固体電解質薄膜作製、界面形成

- ・ 成膜時のガス導入（酸素、アルゴンなど）
- ・ レーザー繰り返し周波数（成膜速度）



Li_3PO_4 のPLD成膜（界面抵抗 : $125 \Omega\text{cm}^2$ ） Kuwata et al., J. Electro. Soc. (2015)

本研究の目的

PLDで固体電解質薄膜を作製し、全固体薄膜電池の電池動作と電解質/電極界面におけるイオン伝導特性を定量評価、さらにレーザー繰り返し周波数等の成膜プロセスの界面抵抗、界面構造への影響

薄膜電池作製方法

◆作製方法

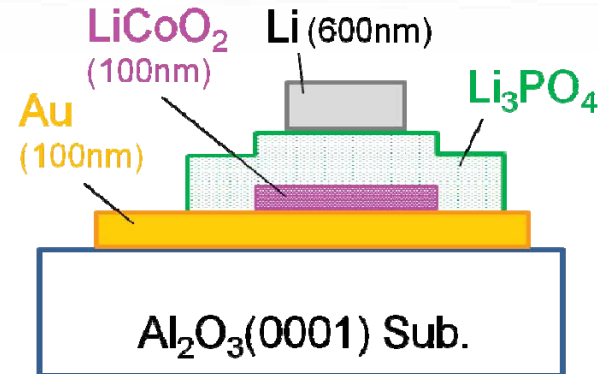
① 集電体 : Au

- ・ 作製方法 DCスパッタ法
- ・ 基板温度 室温
- ・ ポストアニール 600°C, 10min
- ・ 膜厚 100 nm

② 正極活物質 : LiCoO_2 (LCO)

- ・ 作製方法 PLD法 (KrF, 248 nm)
- ・ ターゲット $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$
- ・ 成膜雰囲気 O_2 , 0.13 Pa
- ・ 基板温度 450°C
- ・ レーザ条件
 - エネルギー密度 1 J/cm²
 - 繰り返し周波数 5 Hz
- ・ 膜厚 100 nm

(XRDによりc軸配向膜を確認)



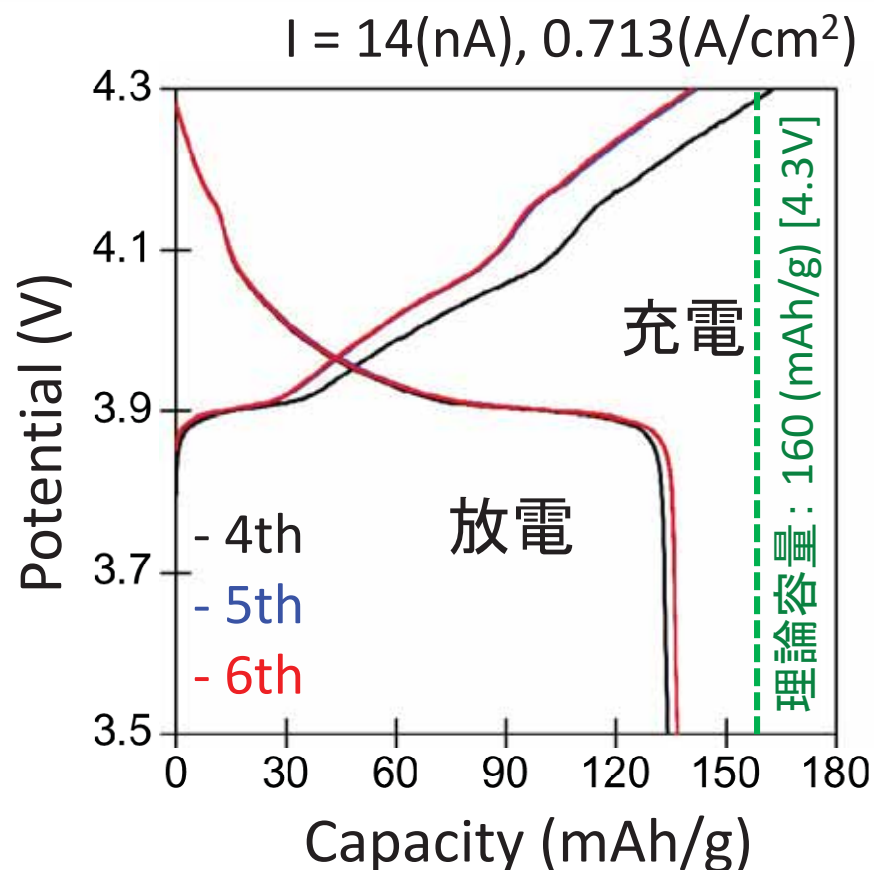
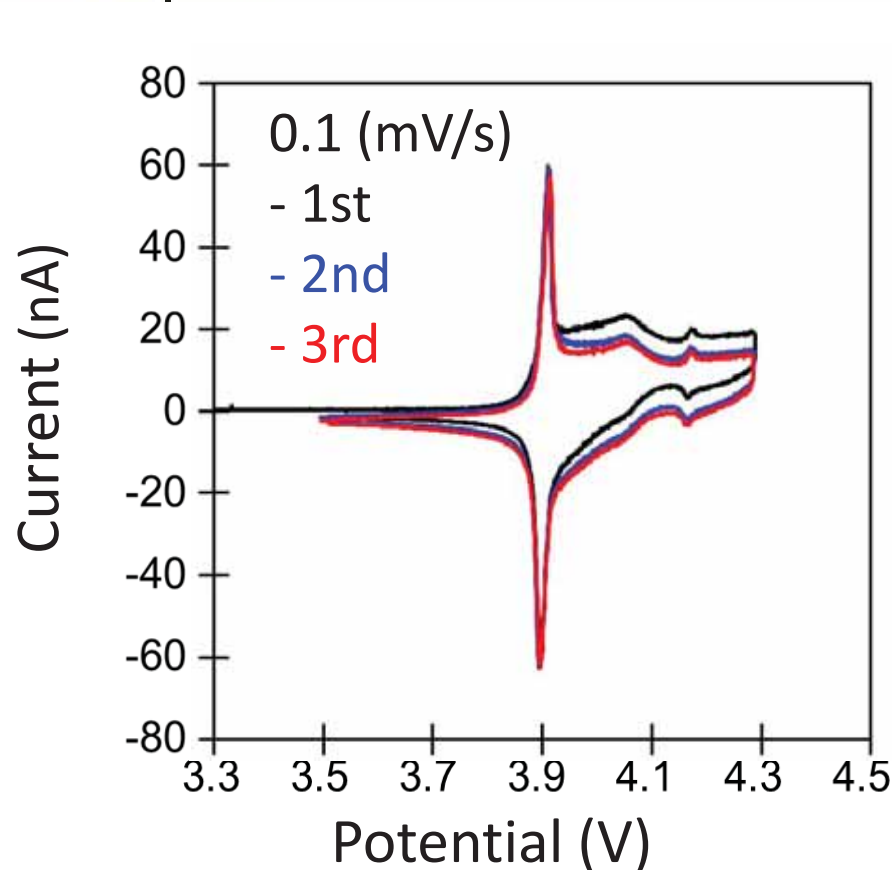
③ 固体電解質 : Li_3PO_4

- ・ 作製方法 PLD法 (ArF, $\lambda=193$ nm)
- ・ ターゲット Li_3PO_4
- ・ 成膜雰囲気 真空、アルゴン、酸素
($\sim 1 \times 10^{-2}$ Torr)
- ・ 基板温度 室温
- ・ レーザ条件
 - エネルギー密度 1 J/cm²
 - 繰り返し周波数 5 Hz, 20 Hz
- ・ 膜厚 250 nm

④ 負極活物質 : Li

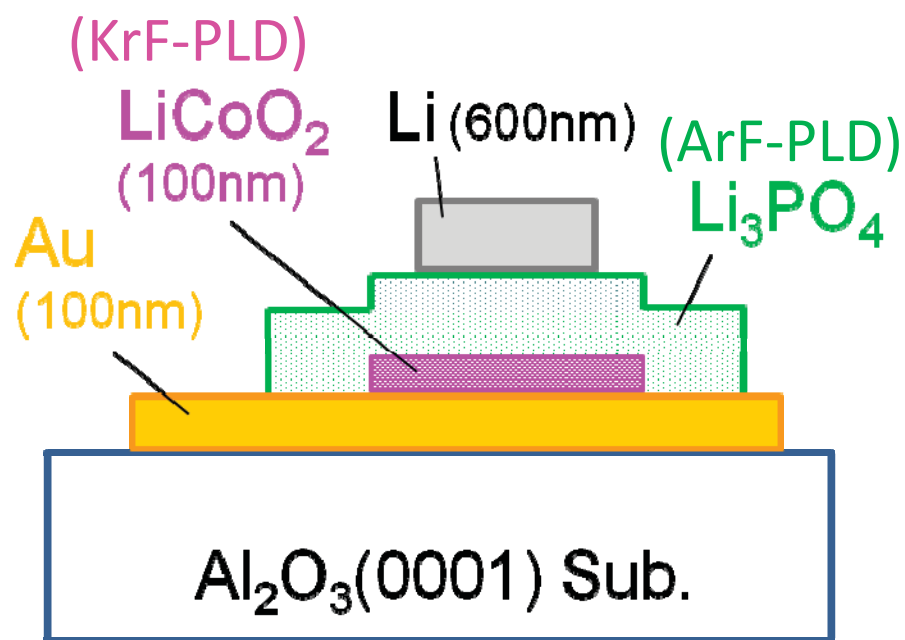
- ・ 作製方法 真空加熱蒸着法
- ・ 膜厚 500~600 nm

薄膜電池の充放電特性 (5 Hz)



◆ PLDで成膜した固体電解質 Li_3PO_4 で良好な電池動作

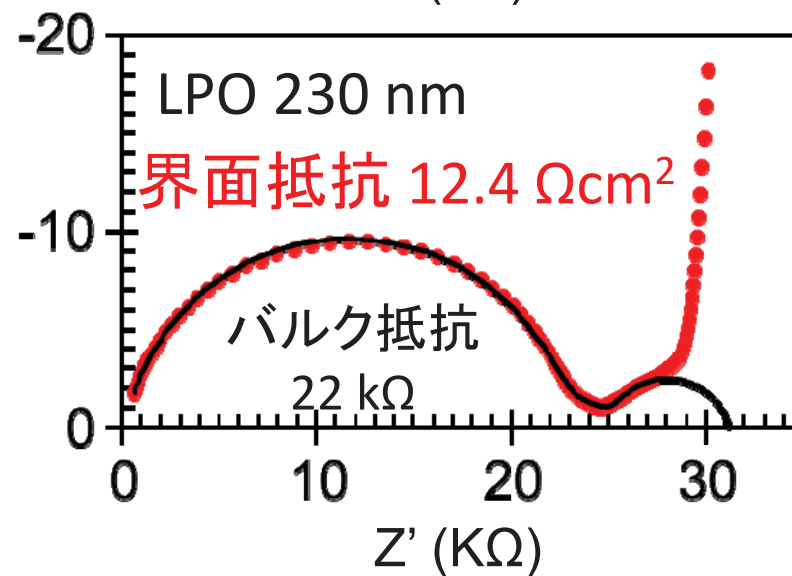
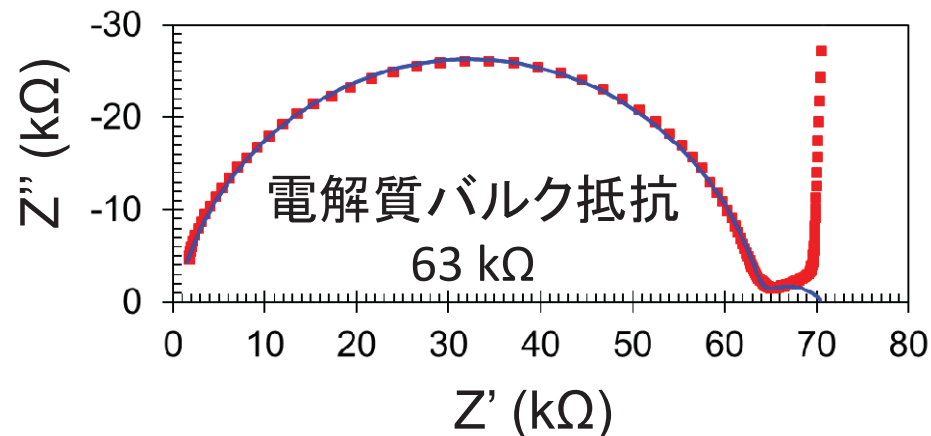
界面抵抗評価 (5 Hz)



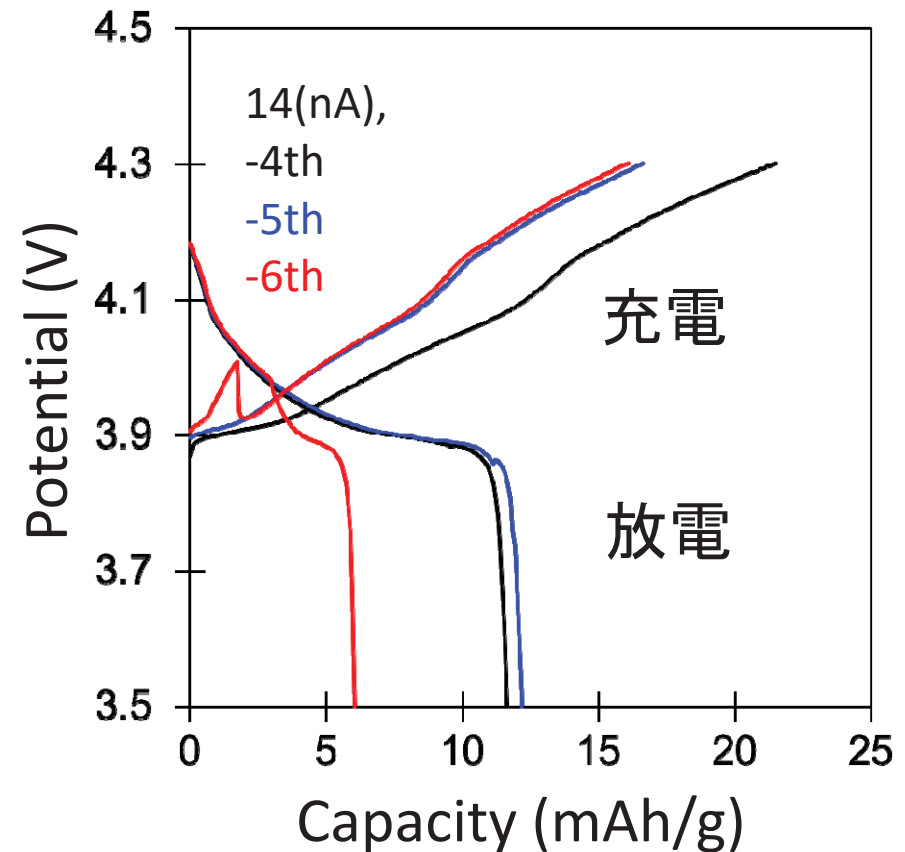
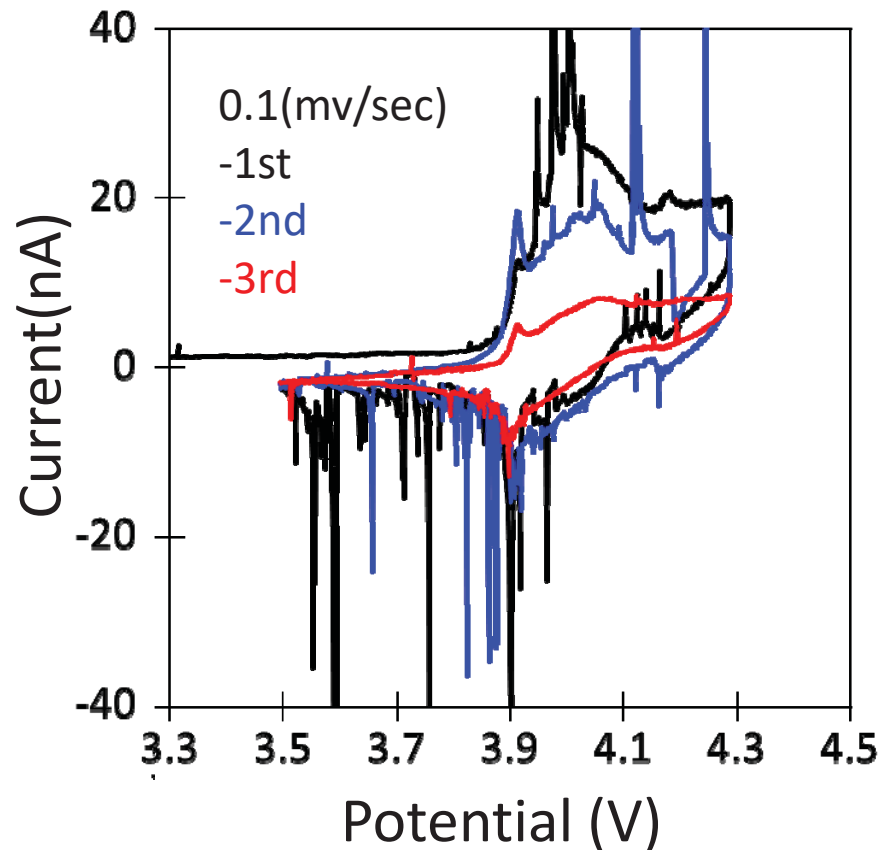
素子構造断面図

全固体電池において
極めて抵抗の低い固固界面を作成

LPO 570 nm 界面抵抗 $13.5 \Omega\text{cm}^2$

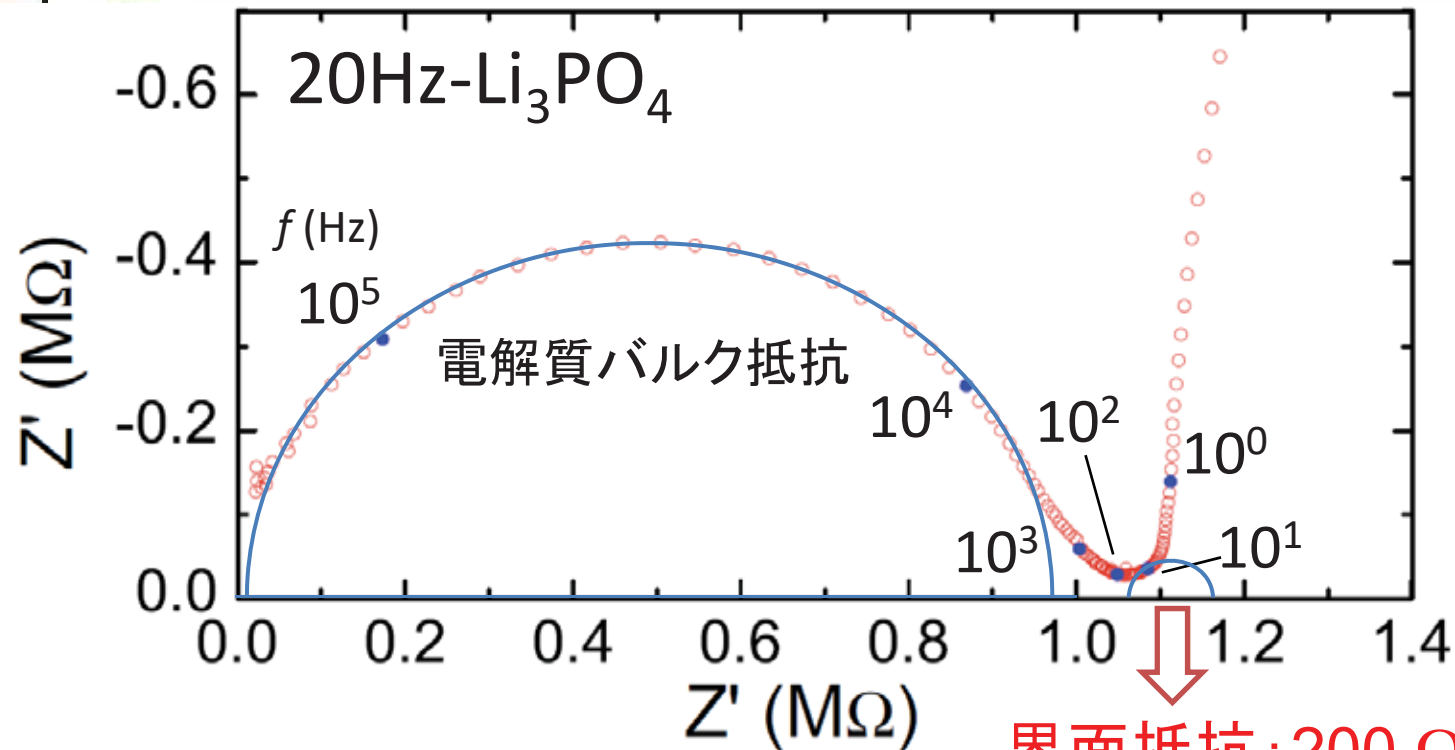


薄膜電池の充放電特性 (20 Hz)



◆ 周波数20 Hzで成膜した固体電解質 Li_3PO_4 では電池動作が不安定

界面抵抗評価(20 Hz)



界面抵抗: 200 Ωcm^2

(5 Hzの16倍)

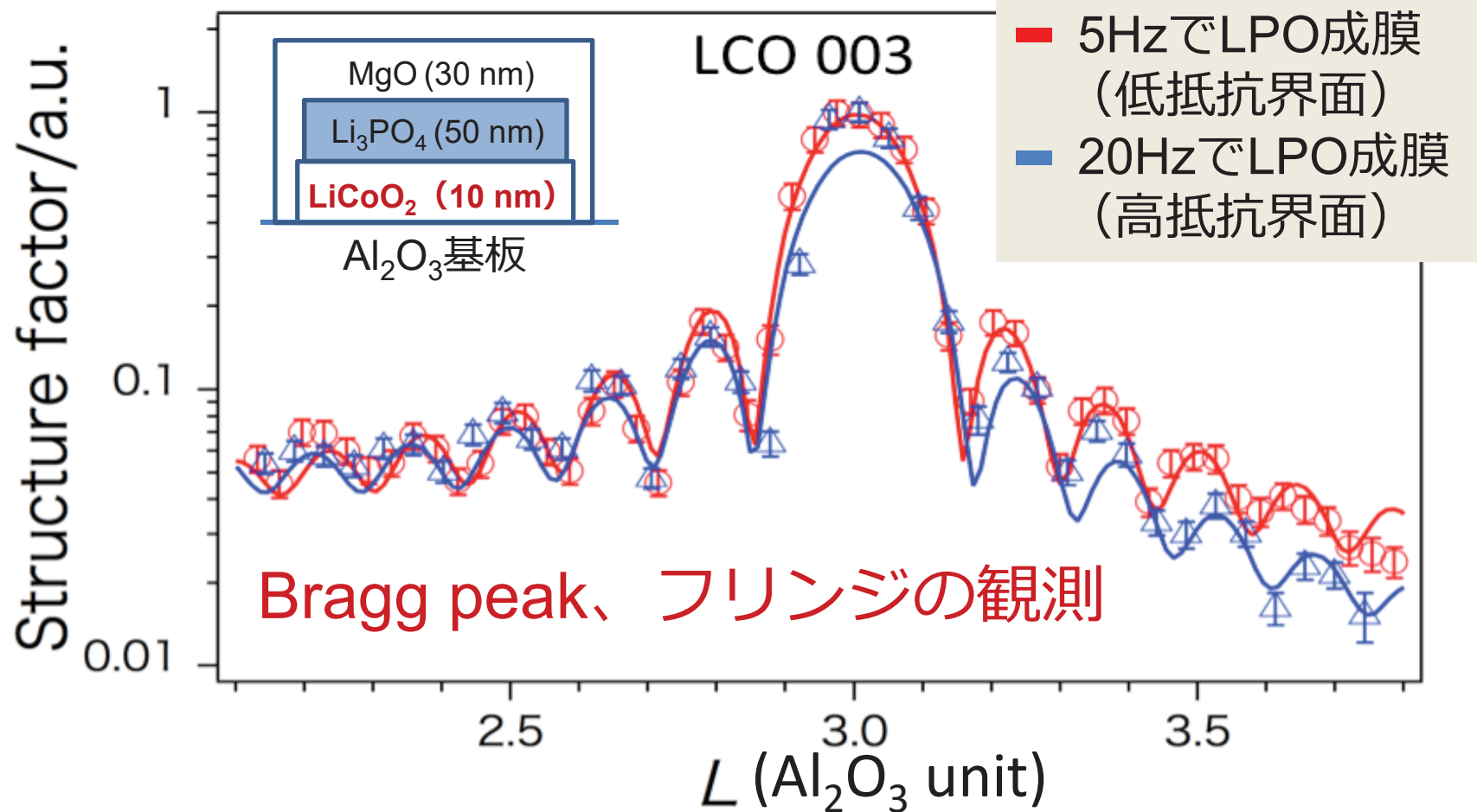
- 基板温度上昇による膜質の変化
- 薄膜、界面の緻密性
- 界面ダメージの変化



放射光を用いた表面X線回折で
界面構造を評価

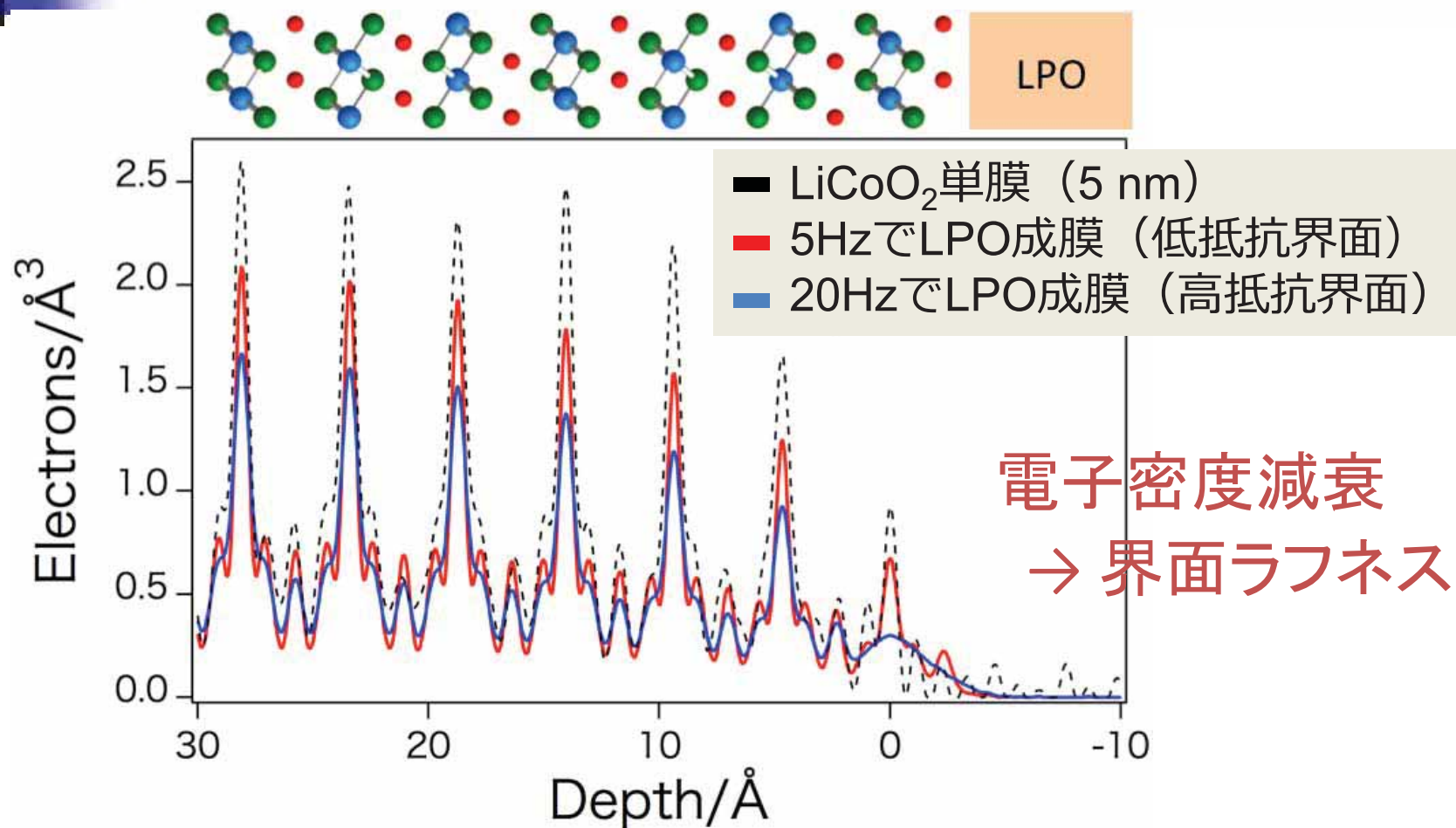
電極/電解質界面の構造評価

放射光表面X線回折(産総研・白澤徹郎博士)



Bragg peak周りの大きな Δ で強度減衰→原子配列の乱れ

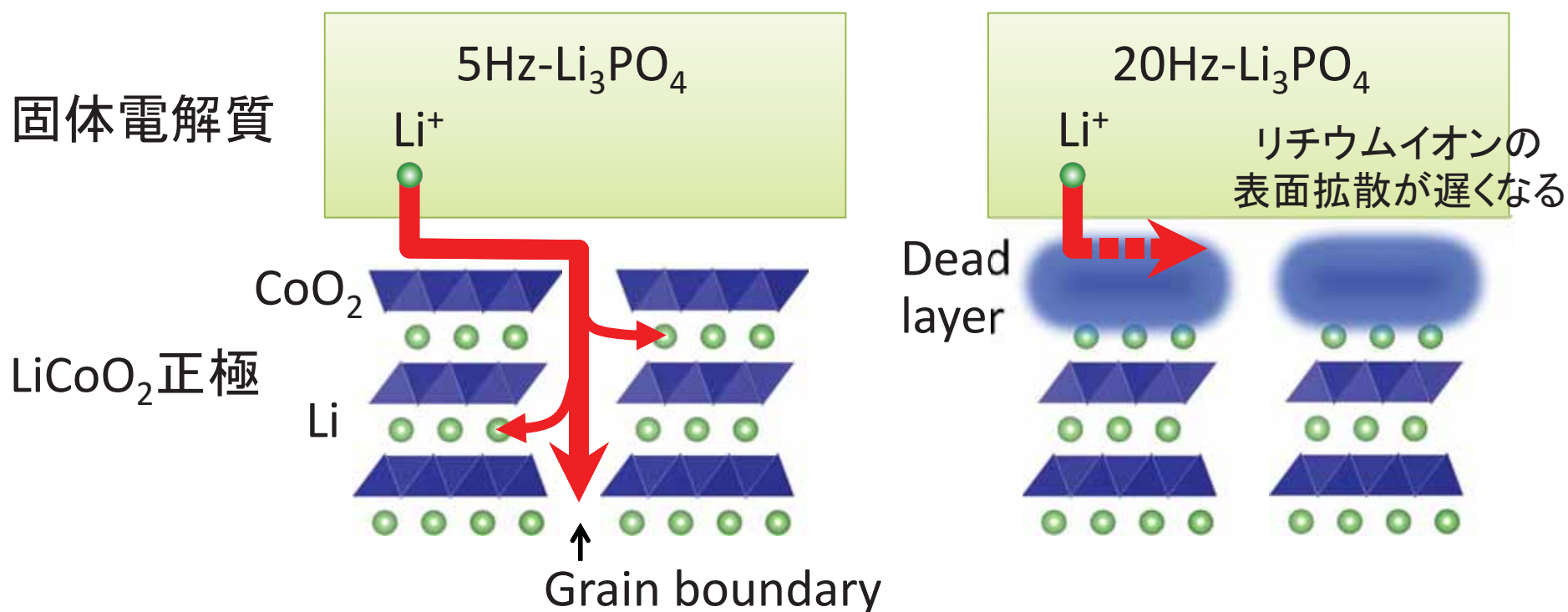
界面の構造評価（電子密度分布）



低抵抗界面では
LCO表面が平坦で原子配列がより規則的

電極表面構造と界面抵抗

LiCoO₂は2次元イオン伝導体のため、粒界を通りバルク内をLiが拡散



LCO表面の原子配列が乱れると、リチウムイオンの表面拡散が遅くなり、界面抵抗を増大

まとめ

PLDで製膜した固体電解質 Li_3PO_4 薄膜を用いて
薄膜型の全固体リチウムイオン二次電池を作製した

- ・ 速い成膜レートで電解質を作製（248 nm/h、スパッタの4倍強）
- ・ 全固体薄膜電池の安定な電池動作
- ・ 低い電解質/電極界面抵抗の形成に成功（ $12.4 \Omega\text{cm}^2$ ）
- ・ 成膜条件の違いにより電解質/電極界面抵抗が変化



- ・ PLDによりダメージの少ない良好な電解質/電極界面の形成
- ・ 界面抵抗は電解質と電極材料の組み合わせだけでは決まらない
- ・ 低抵抗界面では界面が平坦かつ原子配列がより規則的
→ 電極(LiCoO_2)表面でのリチウム拡散が界面抵抗に影響

本研究はトヨタ自動車、NEDO、JST-ALCA、JST-CREST、科研費の支援を受け行われた。