

# 極めて低い電解質 / 電極界面抵抗を有する全固体リチウム電池の作製\* —液体電解質系リチウムイオン電池を凌駕する高速充放電に向けて—

## Fabrication of All-solid-state Lithium Battery with Very Low Electrolyte/Electrode Interface Resistance

春田 正和<sup>1)</sup> 白木 将<sup>2)</sup> 一杉 太郎<sup>3)</sup>  
Masakazu Haruta Susumu Shiraki Taro Hitosugi

### 1 はじめに

電気自動車やハイブリッド自動車の車載用途として、大型リチウムイオン電池の利用が期待されている。しかし、現在のリチウムイオン電池は有機電解液を使用しているため、発火の危険性を秘めており、安全性の点から大型化に問題がある。そこで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>。全固体リチウム電池はすべての部材が不燃性固体で構成されているため、高い安全性を有する。しかし、電解質と電極の界面における大きな界面抵抗（電解質 / 電極界面抵抗）が実用化に向けた課題となっている。高い界面抵抗では高速な充放電が困難であり、全固体電池の実用化に向けて、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。

界面抵抗の起源については、空間電荷層の影響<sup>(2)</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。現在開発が進められてい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。そこでわれわれは、図1に示すような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。そして、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、液体電解質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>(3)</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。

### 2 電解質 / 電極界面におけるイオン伝導

図1に薄膜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、イオンの正極-負極間の移動において、電解質 / 電極界面が大きな障害となる。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)</sup>。さらに、界面の形成時に

- ・大気暴露による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【清浄な界面】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。
- ②【構造を規定した界面】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。

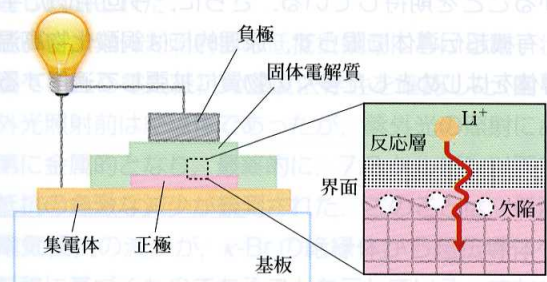


図1 薄膜電池の模式図

\* 2015年6月15日受付

1) 同志社大学 研究開発推進機構

(610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3)

2)・3) 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構

(980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

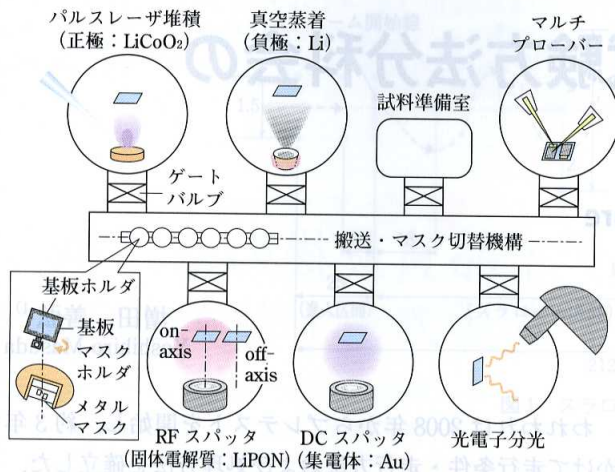


図2 全真空プロセス薄膜電池製造・評価装置

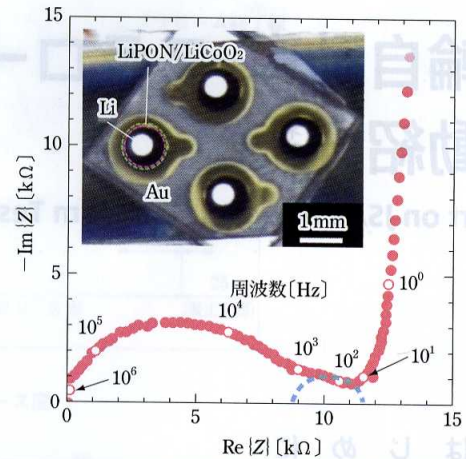


図3 薄膜電池の写真(挿入図)とインピーダンス解析

### 3 薄膜型リチウム電池の作製

理想界面を有する薄膜電池を作製するため、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(図2)。本システムは、パルスレーザー堆積法、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を備えた電気化学特性評価室と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。すべての成膜・評価室は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。

作製した薄膜電池の写真を図3の挿入図に示す。正極はコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)、固体電解質は窒素添加リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4-x</sub>N<sub>x</sub>, LiPON)、負極は金属リチウムから構成されている。LiCoO<sub>2</sub>は結晶方位が揃うように、成膜条件を制御した。また、RFスパッタ法によるLiPONの作製において、LiCoO<sub>2</sub>/LiPON界面に導入されるダメージ(欠陥)に着目した。スパッタ時のイオン衝突によるダメージを低減するため、基板とスパッタターゲットの中心軸を水平方向にずらした off-axis 位置において成膜を行った。

作製した薄膜電池は、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。この薄膜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ところ8.6 Ωcm<sup>2</sup>と極めて小さい値を得た(図3、破線で示した低周波側の円弧直径が界面抵抗を示す)。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LiPONを成膜した場合には、界面抵抗が880 Ωcm<sup>2</sup>と大きくなった。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、LiCoO<sub>2</sub>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 Ωcm<sup>2</sup>)は、これまで全固体電池において報告されている値<sup>(4)</sup>より一桁低い。さらにこの値は、液体電解質/LiCoO<sub>2</sub>界面において報告された界面抵抗(25 Ωcm<sup>2</sup>)<sup>(4)</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/LiCoO<sub>2</sub>界面においては無視できることを示している。

### 4 おわりに

清浄かつ、ダメージの小さい電解質/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、極めて低い界面抵抗を得ることに成功した。界面抵抗は電極および電解質材料の選択だけではなく、製造プロセスに強く依存するため、界面形成プロセスを制御することが極めて重要である。作製条件を最適化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小さいことが明らかになった。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全固体リチウム電池で可能であることを示すものであり、「エンジニアリング努力でこの低界面抵抗値までは到達できる」という目標を明確にしたという点で意義がある。

#### 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。

#### 参考文献

- (1) J. B. Bates, et al.: J. Power Sources, 54, p. 58-62 (1995)
- (2) K. Takada: Acta Mater., 61, p. 759-770 (2013)
- (3) M. Haruta, et al.: Nano Lett., 15, p. 1498-1502 (2015)
- (4) Y. Iriyama, et al.: J. Power Sources, 146, p. 745-748 (2005)