【界面 / 薄膜】

# 第7章 全固体電池の固体電解質/電極界面に おける現象の基礎理論

白木 將\*1, 河底秀幸\*2, 一杉太郎\*3

1 はじめに:化学と物理の垣根は無い

電池研究は電気化学分野に属し,「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 ていた。しかし,共同研究の縁があり全固体 Li 電池研究に足を踏み入れてみると,この電池はす べて固体材料から成っていることから非常に親しみを感じた。それと同時に,半導体物理(固体 物理)<sup>1~3)</sup> で電池動作を理解できるはずであると思った。まさに固体物性研究者の出番である。

しかし,それは一時の夢に終わった。固体物理はイオンが移動する現象に関してはいまだ非力 であることを認識する<sup>注1</sup>と共に,固体を対象とする電気化学<sup>4)</sup>には,未解明なことが非常に多い ことを学んだ<sup>5)</sup>。したがって,固体物理を補強し,固体物理と表面・界面科学に立脚した「固体 電気化学の学理構築」が全固体電池の理解と実用化の促進に不可欠であると確信するに至った (図1(a))。

日本物理学会や応用物理学会で活動する固体物性の研究者にとって、電池研究を開始する際の ハードルは高い。筆者ら自身、共同研究開始当初には、言葉や慣習の壁に戸惑った。活物質、分



図 1 (a) 電気化学, 固体物理, 表面・界面科学の位置付け(b) 全固体電池における様々 な界面

- \*1 Susumu Shiraki 日本工業大学 応用化学科 教授
- \*2 Hideyuki Kawasoko 東北大学大学院 理学系研究科 助教
- \*3 Taro Hitosugi 東京工業大学 物質理工学院 教授

極,過電圧,Cレート,電位窓,充放電曲線,交換電流,電荷移動抵抗など,聞き慣れない言葉 との格闘であった<sup>注2</sup>。逆に,電気化学の専門家は固体物理や半導体物理への壁を感じていること だろう。

そこで本稿は全固体電池の界面に注目し(図1(b)),半導体物理と電気化学の橋渡しをすることを狙いとする。電気化学の専門家には,固体物理の一部である半導体物理の入門として読んで欲しい。今や化学と物理の垣根は無いのだから,電池技術発展のために使える概念や学問は何でも取り入れるべきである。

本稿は次のように構成されている。まず、半導体物理の知見を全固体電池に適用し、正極と固 体電解質が形成する界面の理解を行う(2節)。しかしわかっていないことはいまだ多数あり、 それを指摘した後に、今後取り組むべきことを整理する(3節)。そして、よりアタックしやす い金属電極と固体電解質界面について述べる(4節)。次に、全固体電池実用化に向けて課題に なっている界面抵抗低減について議論する(5節、6節)。最後に、将来展望と未解決課題の考察 を行い、今後取り組むべきことを整理する(7節)。そして結言を述べる。本稿では正極材料と して主に LiCoO<sub>2</sub> を考えていく。また、本稿で述べることは Li イオンに限らずどのイオン種で も成り立つ。

# 2 MOS トランジスタとのアナロジー

全固体電池は MOS (Metal oxide semiconductor) トランジスタと対比させることができ,全 固体電池の界面で起きていることを理解する上で,両者の類似点,相違点を認識することは有用 である。MOS トランジスタは現代の電子機器において情報処理を行う最も重要なコンポーネン トであり,「界面こそがデバイスである」という有名な言葉<sup>6)</sup>が示すように,界面がその動作の 鍵を握っている。それゆえ,界面についての理解は進んでおり,その知見を全固体電池の界面に 適用することを試みる。

# 2.1 MOS トランジスタの動作

まずは物質の分類から始める。電池の正極と負極材料は、イオンと電子が伝導するので混合伝 導体に分類され、電子系のみに着目すると金属、あるいは半導体として理解できる。たとえば、  $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ の場合、 $x \ll 1$ の領域では金属状態であり、Li が極微量脱離した状態 ( $x \sim 1$ ) では、キャ リアドープされた半導体と解釈できる。この場合、Li が抜けてホール(hole:正孔)が伝導する p 型半導体になると理解できる。化学量論組成の LiCoO<sub>2</sub>で(x=1)、かつ、Li と Co の置換など の欠陥が無い場合、電気伝導性は極めて低く、電子の観点から考えると絶縁体である。このよう に正極材料は、Li の量に応じて電子物性ががらりと変わる。すると界面の状態もそれに応じて 変化すると考えられる。一方、固体電解質<sup>7~9</sup> は電気伝導性が極めて低いので、電子系から見る と絶縁体に分類できる<sup>10,11)</sup>。そして、正極、負極からの電子の移動が起こらないような大きな電 位窓を確保するために、バンドギャップが非常に大きいという特徴がある。

それでは、全固体電池と MOS トランジスタの対比を進めていこう。MOS トランジスタはシ リコン (Si) 半導体、絶縁体 (ゲート絶縁体)、そして金属電極 (ゲート電極) から成り立って いる (図 2)。金属電極に電圧を印加すると、Si 半導体とゲート絶縁体界面に電荷が誘起され、 界面近傍の電気抵抗が変化することにより、on、off のスイッチングが実現する<sup>12)</sup>。ここで、正極 が Si 半導体、固体電解質が絶縁体、負極が金属電極と考えると良い。

界面の電子状態を理解するために, MOSトランジスタの動作を説明する(図3)。電池との対応を考えるとp型半導体からなる構造を考えるのが適切である。正極材料は仕事関数が大きいからこそ正極になりえるので,正極材料と対応させるためには同じく仕事関数が大きいp型半導体を考えるのが適当である。そして,金属電極の仕事関数はp型半導体のそれよりも小さいとする。これも電池の負極と正極の関係に当てはまる。

熱平衡状態では、電子が外部回路を通じてゲートから p 型半導体に流れ、両者のフェルミ準



MOSト ランジスタ

全固体電池

図2 全固体電池と MOS トランジスタの対比。一対一対応していることがよくわかる。



(a) 熱平衡状態のエネルギーバンド図(b) 金属電極に負の電圧を印加した場合のバンド図 図3 MOS トランジスタの断面図

位が等しくなっている(図3(a))<sup>注3</sup>。この時,p型半導体のバンドは界面近傍で曲がっており (バンドベンディング),このように半導体内部から見て界面近傍で下向きに曲がっていることを ダウンワードバンドベンディングと呼ぶ。このバンドベンディングが起きている領域ではホール の空乏層(空間電荷層)ができ,電荷中性条件(任意の領域内において,正電荷と負電荷の量が 等しい状態)が破れ,界面近傍は負に帯電して内蔵電界が生じている。

次に,負の電圧をゲート電極に印加した場合を考える。すると,図3(b) に示すように電極と 半導体のバンドの位置関係が変化し,電極の電子系のエネルギーが上昇する。上昇する理由は負 電荷の電子に,負の電圧を印加するからである。その結果,金属電極のフェルミ準位はp型半 導体のそれよりもエネルギーが高くなり,界面に向かってp型半導体のバンドは上向きに曲が る(アップワードバンドベンディング)。

以上が半導体デバイスでわかっていることの基本である。次に電池系を考察していく。

#### 2.2 固体電解質 / 正極界面におけるバンド構造

固体電解質と電極界面を電子系の観点から考えてみる。負極のフェルミ準位は正極のそれより も常に高いエネルギーを有するので,固体電解質(電子系から考えると絶縁体)<sup>13)</sup>と正極材料 (半導体)が接する界面近傍のバンドの様子はまさに図3(b)のようになる。つまり,「理想的な 固体電解質/正極界面」を形成した場合,正極内部の界面近傍ではアップワードバンドベンディ ングした界面が得られるであろう。

しかし,実際には理想的な界面とはほど遠い。界面近傍に結合状態が異なる欠陥や不純物があ ると,界面準位が多数形成される。そのような場合,その準位にバンドがピン止めされ,バンド ベンディングが固定される。その際,アップワードかダウンワードかは,その界面準位のエネル ギーに依存する。さらに,この状態ではバンドベンディング量はゲート電圧に依存しなくなる。 固体電解質/正極界面ではまさにこの状態になっており,バンド構造を正確に予測することは難 しい。しかし,界面近傍で正極中はアップワードかダウンワードバンドベンディングのいずれか になっているのは確実である。

では、正極中でベンディングが起きている深さ(空乏層幅、デバイ長)はどの程度であろう か。空乏層幅は正極中のキャリア密度に強く依存する。Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>を例に考えるとLiが極微量だ け抜けている場合 ( $x\sim1$ ),キャリア密度は低いので空乏層幅は大きくなる。そして、多くのLi が抜けて金属状態になっている場合 ( $x\ll1$ ),多数のキャリアが存在するため、空乏層幅は非常 に小さくなるだろう。空乏層幅はキャリア密度や誘電率に依存し、1 nm 以下から数百 nm 以上 と幅広い値を取り得る<sup>1)</sup>。つまり、電池中では充電状態(SOC:state of charge)に応じてキャ リア密度が変わるため、空乏層幅は充電状態に応じて変化する。その距離の見積もりには誘電率 を知る必要がある。重要なことは、界面でのキャリアの空間分布に応じてバンドが曲がり、界面 近傍には電界(内部電界、内蔵電位)が発生していることである。これらを内蔵電界と呼ぶ。

Liイオンは正電荷を帯びているので、当然、バンドの曲がりにも敏感に反応するはずである。

#### 第7章 全固体電池の固体電解質 / 電極界面における現象の基礎理論

つまり,Liイオンと電子の両方の影響を受けて電界分布やバンドベンド量が決まる。したがっ て,固体電解質/電極界面におけるバンドの様子(バンドアライメント)について精密測定が非 常に重要である。もちろんSi系や酸化物半導体では界面におけるバンドアライメントは詳しく 調べられており<sup>14,15)</sup>,固体電解質/正極界面においても計測を進める必要がある。電流-電圧特 性,あるいは交流を使った容量-電圧法(C-V)法<sup>i+4,16)</sup>で界面を調べる方法が知られているが, 混合伝導体を対象とする場合,電流を流すとイオンも動いてしまうため,解釈が複雑になってし まう。その場合,光電子分光<sup>17)</sup>や内部光電効果<sup>18)</sup>を活用する方法が有効であろう。

#### 2.3 固体電解質 / 正極界面をイオンがまたぐ場合

界面における Li イオンの分布や移動を理解するために電気化学ポテンシャルを考える。イオ ンにおける電気化学ポテンシャルはこれまで議論してきた電子系のフェルミ準位に対応する<sup>注5</sup>。 固体電解質と電極正極,負極を接合すると,電子でのフェルミ準位の場合と同様,熱平衡状態で は電気化学ポテンシャルが電池内部で等しくなる (図4(a))。これは完全に放電した状態であ る。充電後の電池では熱平衡に達しておらず,正極と負極で電気化学ポテンシャルに差がある (図4(b))。この差 $\Delta G = FE$ の式にしたがって,正極と負極間で電位差Eが発生する (Fはファ ラデー定数,ここでは 1 mol あたりとして、ギブズエネルギーで表現した)。

ここでは固体電解質と正極界面に着目する。今,固体電解質中におけるイオンの電気化学ポテ ンシャルが電極のそれよりも高いとする。すると接合直後にイオンは自発的に固体電解質から電 極に移動する。この移動により,電気化学分野で言うところの「空間電荷層」が形成する<sup>19)</sup>。 この時,あまり多くの量のLiイオンが移動すると固体内の電荷中性条件が保てないのである程



(a) 熱平衡状態では、負極と正極の電気化学ポテンシャルは等しくなる。そのため、負極と正極間の電位差はゼロとなる。(b) 充電時は正極と負極の電気化学ポテンシャルは異なる。(a),(b) ともに、界面近傍の電気化学ポテンシャルについては多数のパターンが考えられるため、記載していない。

図4 全固体 Li 電池における Li の電気化学ポテンシャル

度の量の移動で止まる<sup>注6)</sup>。そして,電子で考えた場合と同様,イオンが移動してその密度が低下したところは負に帯電し,電極界面近傍は正に帯電する。このあたりの議論はフェルミ準位の 異なる物質を接合した時の電子系の応答に似ている。

このようなイオンが形成する空間電荷層については過去に多くの報告がある<sup>20)</sup>。特に界面に平行 にイオン伝導する系についての報告が多いが、「界面をまたぐ現象」についての理解は不十分である。

ここで考えなければならないのが,正極中の電子系とイオンが形成する電界と,固体電解質/ 電極をまたぐイオンの相互作用である。固体電解質/電極界面をLiイオンがまたぐ場合,界面 近傍で発生している内部電界がイオンの拡散に及ぼす影響を考える必要がある。先に述べたよう に正極内でのバンドベンディングに応じて電界が発生する。さらに,固体電解質内でLiの濃度 分布があれば,それも固体電解質内でのバンドベンディングを誘起して電界が発生する。した がって,Liイオンは電極内に入る時と出る時では異なる高さのエネルギー障壁を超えなければ ならない。つまり,ある方向に進む際には界面において高いバリアを感じ,逆方向に進む際には 低いバリアを感じるように,非対称となるはずである。上記のような考察はできるが,定量的な 議論をすることは難しい。

以上, ミクロな観点では未解決な点が多いが, 実用化の観点からは「界面をまたぐ Li イオン の界面抵抗を精密に評価する」ことが求められている(後述)。以降, 実験面でのアプローチに ついて考えていく。

# 3 何をすべきか:表面・界面科学,応用物理の方法論の導入

以上,未解決のことを述べるばかりであった。そこで,一つ一つ解決して体系化するための策 を考える。そのためには,モデル界面を活用する方法が有効であろう。表面・界面科学と応用物 理の方法論を取り入れ,原子レベルで平坦な界面を数 mm 角~1 cm 角サイズで作り出し,様々 な評価手法を駆使して界面状態を解明するというアプローチである。

#### 3.1 表面・界面科学の方法論

まず,表面・界面科学の方法論を紹介する。この研究分野では,表面・界面で生じる化学反応 を定量的に議論するため,「構造を規定した表面・界面」を古くから用いて実験を行ってきた。 そこで利用するのが結晶性の表面・界面である(図5(a))。

最近では、電池材料についても単結晶合成技術や薄膜技術の進歩により、原子レベルで平坦な 電極表面が得られる(図5(b, c))<sup>21, 22)</sup>。たとえば触媒反応の研究では、実際の触媒反応が起きてい る原子配列まで同定するのは困難であるが、エネルギー的に安定な面を用いた実験ができる。すな わち、表面・界面全体に渡って原子配列が規定された基板を利用すれば、触媒反応に寄与する局 所構造を1つもしくは2つ、3つ程度まで絞り込み、その役割を明らかにすることができる。同じ 物質であっても表面・界面の面方位や再構成(エネルギー的に安定なバルクとは異なる原子配列)



図5 (a)結晶表面の規則的な原子配列(b)基板上に作製した負極 LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> エピタキ シャル薄膜の写真(c)原子レベルで平坦な LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> エピタキシャル薄膜表面の走査 トンネル顕微鏡像。一つ一つの白丸が Ti 原子である。三角格子状に Ti 原子が配列 していることがよくわかる。

が異なれば、反応性にも違いが生じるので、表面・界面の面方位依存性を調べることにより、触媒 活性な局所構造を明らかにすることが可能になる。触媒研究では、このように構造を規定した表 面・界面の利用により、ブラックボックスであった触媒反応過程を明らかにするに至った<sup>23, 24)</sup>。

また,表面・界面科学では,表面の汚染 (N<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oとの反応)を防ぐため,真空 環境下で実験を行うことが多い。試料作製から物性評価までのすべてを真空中で行うこともある (*in-situ* 測定)。作製した試料を真空外,あるいは大気中にいったん取り出してしまうと,試料 表面は汚染物質で覆われてしまい,調べたい表面の真の状態が失われてしまうからである。

このような制御された表面・界面を作製すると、様々な物性測定手法を活用して界面を理解す ることができる。たとえば、放射光、ミュオン、中性子、透過電子顕微鏡、走査プローブ顕微 鏡、各種光学測定手法などの活用が可能となる。このようなアプローチを全固体 Li 電池界面に 適用することが考えられる。

ただ,以上のアプローチはモデル表面・界面であり,「現実の表面・界面からかけ離れている」 という批判はある。しかし,電池反応素過程や界面状態の理解,さらには,最高の電池性能を示 してエンジニアリングの到達点を明示するためには,非常に重要なアプローチである。まずは理 想系を作り,そこに少しずつ現実の系に近づけるための要素を加えていき,それが電池性能に及 ぼす影響を一ステップ毎に明らかにし,シミュレーションと実験を突き合わせ,現実の系に近づ けることが重要である。

# 3.2 応用物理の方法論:薄膜合成技術

前述のモデル界面・表面を作るために、主に半導体技術分野で培われてきた薄膜合成技術を活

用する。触媒研究では単結晶を用いることが多いが、電池材料ではそれを準備することは難し い。それは電極材料の大型単結晶の育成が難しいからである。そこで、表面平坦性が高く構造を 規定した電極/電解質界面を準備するため、エピタキシャル薄膜を作製する。エピタキシャル薄 膜とは、基板の結晶方位と相関を有する結晶方位関係を保ちつつ成長させた薄膜である。その成 長は基板の材料,格子定数,面方位等に強く依存し、基板の選択、薄膜作製時におけるパラメー タの調整によって異なる結晶配向を持つエピタキシャル薄膜の合成が可能である<sup>25~28)</sup>。

エピタキシャル薄膜を作製する技術は半導体デバイス作製技術として大きく発展し,物理蒸着法(熱蒸着法,スパッタリング法,パルスレーザー堆積法,分子線エピタキシー法)や化学蒸着法(化学気相法(CVD),ゾルゲル法,ミストCVD法)など多様な成膜法が確立している。さらに,Liを含む多元素の複合金属酸化物薄膜合成技術も進歩し,集電体,正極,固体電解質, 負極薄膜を積層した薄膜型電池を作ることができる。このような積層構造を利用して固体/固体 界面における原子構造とイオン伝導性の関連性を原子レベルで理解することが可能になる。さら に,前述のように,固体物理や表面・界面科学の知見を導入することが可能となり,メカニズム に迫ることが期待できる。

# 4 金属電極 / 固体電解質界面

正極材料と固体電解質の界面はイオンの移動が起きるため理解が難しい。そこで、一歩立ち 戻って、イオンが界面をまたがない「金属と固体電解質の界面」について考察する。たとえば、 固体電解質をNiやCuでサンドイッチした構造(Ni/固体電解質/Ni構造)、あるいは、片側だ けをLiとしたLi/固体電解質/Ni構造などが考えられる。

最も単純な Ni/固体電解質/Ni 構造(図 6)において,電圧を両電極に印加したとする。この ような単純な構造でさえ,固体電解質内を伝導するイオンがナノメータスケールでどのように分 布するのかわかっていない。解決に向けて精力的な研究<sup>29,30)</sup>が行われている。

このような構造のうち,固体電解質が酸化物イオン伝導体であるものについてはメモリ応用と して研究が進められている。特に ReRAM,あるいは Memristor と呼ばれるデバイスでは,固 体内の酸素濃度分布を金属電極に印加した電圧で制御し,可変抵抗体として用いることによって メモリとしている<sup>31,32)</sup>。また,アトムスイッチと呼ばれる素子も開発されている<sup>33)</sup>。

Liイオン伝導性固体電解質を用いた Li/固体電解質/Cu 構造において, Motoyama らは固体電 解質/Cu 界面での Li プレーティングについて報告している<sup>34)</sup>。彼らの研究では大きな量の Li を 移動させた時に起きる現象に着目しているが, 微小量の Li を移動させるとメモリデバイスとし ての機能を発現することができる<sup>35)</sup>。このデバイスは Li/固体電解質/Ni 構造であり, Ni と固体 電解質界面に微量の Li を析出させ, 電池の原理にしたがって電圧を記憶する素子である。特徴 を以下にまとめる。

(1) Ni で固体電解質薄膜をサンドイッチしただけのシンプルな構造 → 素子集積化に有利

第7章 全固体電池の固体電解質 / 電極界面における現象の基礎理論

- (2) 極微量のLiの移動により電位差が大きく変化し、0.3 V と 0.7 V の二値を記憶することができる(図 6) → 超低消費電力が魅力
- (3) 二週間程度で記憶を失うため, 脳のような機能を持つニューロモルフィックメモリとして 活用できる可能性がある。

このメモリの強みは、極めて小さい電荷量の移動で、大きな電位差を示すという点である。こ の点が従来のメモリ素子とは異なり、超低消費電力化が見込める。DRAMの場合は、キャパシ タの容量 C に応じ、電荷 Q を貯めることにより電位差 Q/C が発生する。しかし、本メモリは単 なるキャパシタではなく、Li が Ni 表面に析出するのに伴う Ni 電極の標準電極電位の変化が鍵 であると考えられる。電池は「充電状態」と「放電状態」という二つの状態を保持するメモリと 考えると、電池容量が極めて小さい素子と考えれば良い。

本原理に基づく極微小デバイスにおいて、スイッチングに必要な消費電力を実験値から計算す ると、DRAMより消費電力は小さくなると予測できる。現状、移動した電荷量と電位差の関係 について精密な研究が進められている。第一原理計算では Ni 電極上における1原子層の Li 原子 の析出によって実験で得られた電位差が生じることが示されている<sup>36)</sup>。

また,このデバイスは徐々に記憶を失うという特徴も有しており,脳型デバイス(ニューロモルフィック)への応用も期待される。脳型デバイスは現在,非常に脚光を浴びている研究領域であり,本デバイスの応用が考えられる。



Au を下部電極とした例を示す。(i) の過程で2Vまで一定速度で電圧を印加し,(ii) 印 加をやめて開放端電圧を計測する。すると,一定の電圧(0.7V)に落ち着く(オン状態)。 次に,(iii) 電圧を0.18Vまで印加し,その後開放端電圧を計測すると,(iv)一定電圧 (0.3V)を示す(オフ状態)。

図6 情報記憶の例。二つの電圧値を記憶することができる

# 5 全固体 Li 電池の固体電解質 / 電極界面抵抗の低減

全固体リチウム電池と液系電池の大きな違いは、電解質が固体であること、そしてリチウムイ オンが固体電解質と電極の「固体 / 固体界面」を移動することである。全固体 Li 電池の実用化 に向け<sup>37)</sup>、その固体電解質 / 電極界面の低抵抗化が急務となっている<sup>38,39)</sup>。固体電解質および電 極におけるイオン伝導がいかに高速であっても、それらを「またぐ」固体電解質 / 電極界面抵抗 が大きければ、充放電時のエネルギーロスが大きく、高速な充放電が困難になるからである。

界面抵抗の起源については,空間電荷層<sup>40)</sup> や空隙,イオンミキシング,異物質の生成などが 提案されているが,いまだ決定的ではなく,界面抵抗低減のための指針が切望される<sup>41)</sup>。さら に,全固体 Li 電池の固体電解質 / 電極界面抵抗が液体系 Li イオン電池のそれよりも低い値を達 成できるか否かについても,明確な回答は無かった。すなわち,全固体 Li 電池は,「本当に液体 系を上回る性能が出せる」のか,明確な実験的証拠は無かった。

このような状況にあった理由として,全固体電池研究の多くは粒状の電池材料から構成された バルクタイプの電極を用いて展開されており,界面をまたぐイオン伝導性を定量的に評価するこ とが困難であったことが挙げられる。

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) 大気曝露による汚染が無い「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原子構造や面積 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。

このモデル電池を使い、イオン伝導機構の解明に向けてまず理想的な界面について知見を得 て、その後、実際の界面の状態に近づけていくのが良いだろう。そこで正極、固体電解質、負極 の薄膜を積層した薄膜型電池を活用し、上記課題の解決に取り組んだ例を紹介する(図7)。結 論を先に言うと、急峻な界面、すなわち原子が周期的に並ぶような構造を有する界面は低抵抗界 面となる。

理想的な電極/電解質界面を作製するためには,試料作製中に一度も試料を大気曝露しない全 真空プロセスが有効である。たとえば,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,およびプローバを備えた電気化学評価室とX線光電子分光による元 素・電子状態分析室が超高真空環境 (10<sup>-8</sup> Pa 台) で接続され,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なシステムが考えられる (図 8)<sup>42)</sup>。あるいは,試料が大気に触 れないような容器を経由して成膜装置間をつなぐ方法も考えられる。

前者の装置で作製した薄膜型全固体電池より、以下の結果が得られている。

- Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 固体電解質/LiCoO<sub>2</sub> 界面抵抗は, 8.6 Ωcm<sup>2</sup> を示す(負極は Li 金属)。この界面抵抗 は、液体系の電解質 / 電極界面抵抗(約 25 Ωcm<sup>2</sup>)<sup>43,44)</sup>よりも小さい<sup>45)</sup>。
- 2. X線CTR (crystal truncation rod) 法<sup>46)</sup> によりLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub>界面構造を評価すると,

92



 $Al_2O_3(0001)$ 単結晶基板上に集電体として Au 薄膜(100 nm)が DC スパッタリング法 により,正極として LiCoO<sub>2</sub> 薄膜(100 nm)が PLD(KrF エキシマレーザー:波長 248 nm)により薄膜成長されている。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)LiCoO<sub>2</sub> 薄膜が得られている。LiCoO<sub>2</sub> 上に,Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 固 体電解質薄膜(500 nm)が PLD(ArF エキシマレーザー:波長 193 nm)により,最後に 負極として Li 金属薄膜(600 nm)が真空加熱蒸着により形成されている。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、一度も大気曝露していない。





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。

3. Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 固体電解質/LiNi<sub>05</sub>Mn<sub>15</sub>O<sub>4</sub> 電極界面においても、~5 Ωcm<sup>2</sup>と極めて低い界面抵抗が 得られる<sup>47)</sup>。また、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った。この低抵 抗界面により高速な充電が可能になり、14 mA/cm<sup>2</sup> での充電に成功した。次節にて詳述 する。

- 4. Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 界面形成直後に自発的にLiイオンがLNMOに移動することがわかった。これは化学ポテンシャルが異なる二つの物質を接触させた際に、化学ポテンシャルが高い方から低い方へイオンが移動する現象を見ており、界面の抵抗が小さいため、自発的な移動が観察された。
- 5. LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> や LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 界面においても低抵抗界面が得られ<sup>48)</sup>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の 場合は様々な電極と良好な界面を作ることがわかっている。

極めて低い界面抵抗を実現できるという結果は全固体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ある。

次に、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiNi<sub>05</sub>Mn<sub>15</sub>O<sub>4</sub>界面抵抗の評価について紹介する。

# 6 5 V 級正極 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> における超低抵抗界面の形成

#### 6.1 薄膜型全固体電池における界面抵抗の計測と高速充放電特性

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LiCoO<sub>2</sub>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。そこで,5V級正極LiNi<sub>05</sub>Mn<sub>15</sub>O<sub>4</sub> の実用化が期待されており,ここでは,薄膜型全固体電池を活用した,Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiNi<sub>05</sub>Mn<sub>15</sub>O<sub>4</sub>界 面抵抗の定量評価について紹介する。

図9にLiNi<sub>05</sub>Mn<sub>15</sub>O<sub>4</sub>を用いた全固体電池のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定, 充放 電測定を示す。Niの2価⇔3価 (開放端電圧  $V_{ocv}$ =4.65 V), 3価⇔4価 ( $V_{ocv}$ =4.75 V) を示す シャープな酸化還元反応ピークが現れ, 100 サイクルまで容量劣化すること無く良好な充放電反 応を示す。

次に界面抵抗測定結果を述べる。界面抵抗の評価には交流インピーダンス測定を用いる。モデ ル電池では界面の数が限られているため(図7(a)),結果の解釈がバルク型の電池に比べると易 しい。電池反応時(4.7 V)に,交流インピーダンス測定の結果得られたナイキストプロットで は、 $10^4 \sim 10^6$  Hz の高周波数領域(A)に円弧が現れる(図10(a))。これは、 $Li_3PO_4$  固体電解質 の抵抗に由来する成分である。この抵抗に加えて、 $10^2$  Hz と $10^3$  Hz の中周波数(B),および、 $10^1$  Hz 程度の低周波数領域(C)に2つの円弧成分が観測されている(図10(a))。

新たに現れたこの2つの円弧成分の起源を同定するため、 $Li_3PO_4$  薄膜と $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  薄膜の 間に極薄のMgO 層(厚さ 0.2 nm に相当, すなわち $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  電極表面の被覆率 50%)を挿 入する。MgO はイオン伝導性を有しないので、電極表面を被覆すると界面抵抗が上昇し、B と C のどちらが固体電解質電極界面に対応するか判別することができるだろう。実際に挿入すると



(a) サイクリックボルタンメトリー測定(b) 充放電曲線(c) 充放電容量のサイクル特性
 図 9 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> を用いた全固体電池の電気化学評価



図 10 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>を用いた全固体電池の交流インピーダンス測定

(図 10(b)), 10<sup>3</sup> Hz の中周波数領域の抵抗(円弧 B に相当)が増大し, MgO 層が Li イオン伝導 に対して抵抗層として働くこと, ならびに 10<sup>3</sup> Hz の中周波数領域の円弧成分が Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ LiNi<sub>05</sub>Mn<sub>1.5</sub>O4 界面抵抗に起因することが明らかとなった<sup>注7</sup>。

図 11 には、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 界面抵抗のポテンシャル依存性とその温度依存性から得られ た活性化エネルギーを示す。反応電位における Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 界面抵抗はおよそ 5  $\Omega$ cm<sup>2</sup> であり、これまでに報告されている液体電解質を用いた時の電解質 / 電極界面抵抗 (20  $\Omega$ cm<sup>2</sup>)、 および、固体電解質 / 電極界面抵抗 (200  $\Omega$ cm<sup>2</sup>) を下回ることがわかった<sup>49)</sup>。電位に依存した 界面抵抗は、先述したように、充電状態に応じて変化する界面状態を反映しているのかもしれな



図 11 LiNi0.5 Mn1.5 O4 を用いた全固体電池における界面抵抗と活性化エネルギー

い。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 0.32 eV,  $Li_3PO_4$  バルク 内で 0.5 eV となり、 $Li_3PO_4$ /LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 界面抵抗の活性化エネルギーが  $Li_3PO_4$  バルク内での活 性化エネルギーをも下回る値が得られている。

このような低抵抗界面により高速充放電が可能となる。図 12(a) は室温における充放電曲線 のCレート依存性である。1C (0.0039 mA/cm<sup>2</sup>), 10C (0.039 mA/cm<sup>2</sup>), 100C (0.39 mA/cm<sup>2</sup>)



図 12 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> を用いた全固体電池の高速充放電特性

#### 第7章 全固体電池の固体電解質 / 電極界面における現象の基礎理論

での放電容量に大きな変化は見られなかったが,1000C(3.9 mA/cm<sup>2</sup>)の放電容量は1Cの時の 70%まで減少し,3600C(14 mA/cm<sup>2</sup>)ではほぼゼロとなった。1000C,3600Cでの放電曲線で は,放電開始と同時に電位が降下していることから,高Cレートにおける放電容量の低下は, 固体電解質 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の高いバルク抵抗に起因する IR ドロップ(電圧降下)が原因と考えられる。

この大きな IR ドロップの影響を抑制できる 70℃では,1000C で 1C の時の 70%,3600C で 50%の放電容量を示す(図 12(b))。また,3600C で 100 サイクルの充放電を繰り返しても,充 電および放電容量はまったく変化しない(図 12(c))。電極 / 電解質界面の界面抵抗を低減する ことにより,全固体電池の高速充放電が実現可能であることが実証された。

#### 6.2 界面アニール処理による界面抵抗ならびに充放電特性への影響

電池作製の際には高温プロセスに固体電解質 / 電極界面が耐えねばならず,熱処理の影響を検 討することが重要である。固体電解質 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> は 150℃以上の高温で結晶化し,イオン伝導率が 低下することが知られている。したがって,結晶化の影響とその際に起きる界面抵抗の変化を定 量的に理解したい。

そこで、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> エピタキシャル薄膜の上に、PLD を用いてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を 10 nm 成膜し、酸 素分圧 13 Pa で、450℃、2 時間加熱してアニール処理した Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 界面の例を紹介 する。アニール処理なしの薄膜型全固体電池では、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> の界面抵抗は電位 4.7 V において約 8  $\Omega$  cm<sup>2</sup> であるのに対し、アニール処理した試料では、低周波数領域の円弧成分が処 理前と比べておよそ 200 倍の 1,790  $\Omega$  cm<sup>2</sup> に増大し、アニール処理した界面が抵抗層として働く ことがわかっている(図 13)。

この抵抗層の存在により,高密度電流での充放電特性は非常に悪くなる。1C での充放電試験 では,充放電曲線の形状,充放電サイクル後の容量は変化せず,アニール処理により界面抵抗が 増大しても充放電特性には影響を与えないことがわかった。一方,10C 以上の高密度電流での充



図 13 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> を用いた全固体電池のアニール処理効果



図 14 LiNi<sub>05</sub>Mn<sub>15</sub>O<sub>4</sub>を用いた全固体電池のアニール処理効果

放電試験(4.8 V までの充電)では、アニール処理の有無で特性に大きな違いが観測されている (図 14)。アニール処理なしの試料では、100C で 1C 時の 50%以上を維持する結果を得たのに対 して、アニール処理した薄膜型全固体 Li 電池では、10C で 1C 時の 30% まで充放電容量が減少 し、100C での容量はほぼゼロとなり、アニール処理による界面抵抗の増大によって高密度電流 での充放電容量が著しく減少する結果となった。したがって、低抵抗 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiNi<sub>05</sub>Mn<sub>15</sub>O<sub>4</sub> 界面 を維持するためには、プロセス温度をそれほど高められないことを示している。あるいは高抵抗 化抑制手法の確立が必要である。

# 7 展望と今後への期待

7.1 バルク電池へのフィードバック

以上, 薄膜電池より得られた結果(5節, 6節)をどのようにバルク型実電池開発にフィード バックさせるのか考えてみる。以下のような提案ができるであろう。

- 電極表面を大気に曝露すると、「界面抵抗が大幅に向上する」ことは明白である。した がって、製造工程において正極表面が大気に触れないようにすることが考えられる。界面 抵抗に悪影響を及ぼすガス成分を特定すれば、それを含まないガス雰囲気中でのプロセス が考えられる。
- 2. 低融点の固体電解質を用い、電池形成後にアニール処理をして固体電解質を一度融解し、 電極と良好な界面を形成する研究が進められている<sup>50)</sup>。その際、電極と電解質の密着性が 向上すると共に、電極表面の不純物層が溶解して急峻な界面が形成できると非常に良い。
- 界面抵抗を低減するために、電極材料をコーティングすると効果的であることが知られている<sup>19)</sup>。その場合、イオン伝導性が極めて低い物質でコーティングしても界面抵抗が下がることが知られている。このメカニズムはいまだ解明されていない。したがって、酸化物

エピタキシャル薄膜技術のみならず,酸化物界面で起きる様々な機能<sup>51,52)</sup>を駆使し,固 体電解質/電極界面におけるイオン移動の理解<sup>53)</sup>が進めば,界面抵抗はまだまだ下がる 可能性がある。たとえば,強誘電体極薄膜による界面ダイポールの挿入によるイオン移動 の制御などが考えられる。

#### 7.2 全固体電池におけるその他の界面

全固体電池の界面には、固体電解質/負極界面、そして、集電体/正極界面も存在するので (図1(b))、それら界面における抵抗低減も成し遂げなければならない。現在のところ、固体電 解質/負極の界面抵抗に対する注目度は低いが、今後はそれも考慮しなければならない。特に負 極に反応性が高いLiを用いる場合、固体電解質との反応による高抵抗層の形成が懸念される。 また、界面からのデンドライト形成を抑制することも課題となろう。

集電体と正極界面も見落とされがちである。正極材料は仕事関数が大きい金属状態であり,充 電状態によってはキャリア密度が減少し,半導体的になる。このように仕事関数が大きい半導体 と金属の界面はショットキー接合となり<sup>1)</sup>,大きな抵抗を生み出してしまう可能性がある。今 後,高電圧化(高仕事関数を有する材料)の採用が進むのは明白なので,この問題が顕在化する 可能性がある。したがって,正極に対して,界面抵抗が低いオーミックコンタクトの実現が望ま れる。その場合,酸化物半導体に対しては,界面ダイポールを挿入することによってそれが解消 することが知られている<sup>18,54,55)</sup>。

今すでに顕在化している例として, SrTiO<sub>3</sub> 導電性基板上に LiCoO<sub>2</sub> や LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> などの正極 材料を堆積させても電池動作しないことが挙げられる。そこで, LaNiO<sub>3</sub> や SrRuO<sub>3</sub> を導入し<sup>56,57)</sup>, 電池動作させている。

#### 7.3 計算機シミュレーション技術への期待

昨今の計算機シミュレーション技術の発展はめざましく,界面の理解や設計への活用が大いに 期待される。第一原理計算は物性を精度良く再現できることが知られているが,電池反応の解析 には乗り越えるべき課題が多数存在する。

以下、今後の発展に期待する点をまとめる。

- 1. 電場下での原子のダイナミックな移動についてのシミュレーション
  - 電池内では常に電場が印加されており<sup>注8</sup>,電池内での電場分布をシミュレーションしつ つ、イオンの分布や移動を正確に理解したい。このためには、正極と負極をシミュ レーションセル内で同時に考慮し、両極の電子のポテンシャルを正確に取り扱う方法論 が求められる<sup>58,59</sup>。また、電圧印加による電極間の電子移動の取り扱いも電池反応の理 解には重要である。
- 空間・時間スケールの拡大
   現在の計算速度では、扱える原子数やシミュレーション時間に制限がある。したがって、

原子レベルのミクロな視点とマクロな理論体系をつなげることが難しい。電池界面にお いても、界面から数 nm の領域だけではなく、本来ならマイクロメータースケールで現 象を理解したい。また、イオンが移動するのに要する時間は秒単位、時間単位である が、第一原理計算分子動力学計算で扱うことのできる時間スケールはピコ秒からナノ秒 であり、両者の乖離は非常に大きい。計算コストを減らすアルゴリズムの開発や<sup>60~62)</sup>、 ミクロスケールでの物性値をマクロなシミュレーションに取り込むメゾ・マルチスケー ルの研究も盛んに行われている。

3. 表面・界面の取り扱い。

表面・界面では固体内で通用した「周期的」という制約が外れるため、バルクとは異な る物性が表れる。また、界面では格子不整合による歪みや欠陥の生成、固体内とは異な る結合が起こるために構造決定が困難となる。さらに上記2で述べた空間スケールの拡 大も正確な界面を調べるために必要である。これらの理由から、シミュレーションが格 段に難しくなるのが実情である。

以上,時間,距離(サイズ)の両観点で,ミクロからマクロまでを橋渡しするシミュレーショ ン技術を開発しなければならない。大きな方向性として,量子力学に基づく確固たる固体電気化 学(固体イオニクス)の学理構築が急務である。これは全固体電池のみならず,燃料電池,触 媒,メモリ,センサー等,広範な分野をカバーする学術分野である。

#### 7.4 計測技術への期待

固体電解質と電極界面は, 試料表面から奥深く埋もれた領域であり, その構造や化学状態を調 べることは極めて難しい。透過電子顕微鏡や二次電子質量分析法, X線光電子分光法など, 電池 材料の分析に利用されている多くの手法では, 固体電解質/電極界面を上記手法でプローブ可能 な表面, もしくは表面近傍にまで露出させる必要がある。今後, 埋もれた界面の計測技術も非常 に重要であり, その技術開発をしっかりと進めなければならない。特に, 電池動作下で行うオペ ランド計測は, 全固体電池内部におけるリチウムイオンの振る舞いを理解するのに不可欠である。

近年,X線マイクロコンピュータ断層撮影装置(X線マイクロCT)や三次元 XAFS(X線吸 収微細構造)が発展し,モデル界面ではなく,電池そのままの状態で,3次元的に電池内部の状 態を調べることが可能である。放射光技術では,超低速ミュオンと呼ばれる技術が国内で開発さ れ,ユーザー利用が開始されている。その他,ラザフォード後方散乱法(RBS)は,核反応解析 法(NRA)との併用により軽元素と重元素を同時に検出可能な手法である。現在,高空間分解 能化が進められ,界面近傍の濃度分布をナノスケールで元素別に計測することが可能となってい る。しかし,さらなる高分解能が望まれる。

# 8 むすび

全固体 Li 電池内の界面をどう理解するか。これはいまだ難しい問題であり、その理由を挙げ ればきりがない。したがって、「継続的な基礎研究」が重要である。

界面現象を体系的に理解するため、ある特定の固体電解質と電極材料の組み合わせを選び、徹底的にその界面を理解することが必要であろう。固体電解質と電極の組み合わせは多数あるので、その後、別の組み合わせを調べ、固体電解質/電極界面の知見を積み重ねていくのが正攻法である。そして、「量子力学に立脚した電気化学」を構築する必要がある。Liだけではなく酸化物イオン伝導体、あるいは、プロトンやヒドリド伝導体も大きな関心を呼んでおり、その新しい電気化学はそれら研究開発へも展開することができる。

もう少し広い視点で見ると、「準安定状態」あるいは「非平衡」といった現象に対する理解が 強く望まれる。電池は電極間での物質輸送を伴い、非平衡状態において動作するデバイスであ る。間違いなく言えることは、「界面をまたぐイオンの輸送現象」は現代の物質科学のフロンティ アであるということである。量子力学を土台としたこれまでの科学は、原子が周期的に配列した 格子の電子系に対しては大きな成功を収めてきた。しかし、イオンが動くなどその前提が成り立 たない場合には途端に無力になる。エネルギー材料の今後の重要性を考えると、固体中、電場下 における非平衡状態での原子やイオンの移動についての学理は科学の大きな潮流になってくるの は確実である。多くの研究者の参画が望まれる。

本稿の作成にあたって,河底秀幸さん(東北大学),笠松秀輔さん,清水康司さん(以上,東 京大学),小林成さん,渡邊佑紀さん(以上,東京工業大学)にご協力いただきました。

#### 脚 注

- 注1 固体物理は,格子がきっちりと周期的に配置して決まった位置にあり,それに応じて電子 がどのように分布するのか,という点に着目して構築された理論体系である。したがって, イオンが動く系に適用するためには多くの工夫が必要である。
- 注2 また、充放電の仕方によって充放電曲線の解釈が異なり、実験条件を把握した上で議論し なければならないことなど、新規参入障壁は高い。実デバイスでは導電助剤、集電体、固 体電解質と混ぜ合わせされ、Liイオンの拡散経路、あるいは、反応に寄与する界面構造、 その面積・体積も知られておらず、定量的な物性研究が難しいことも、電池研究に参入し にくい要因である。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あると感じている。
- 注3 電池でいうと「完全に放電した状態」である。
- 注4 サイクリックボルタンメトリー (CV) とは異なるので注意。
- 注5 電子系の電気化学ポテンシャルをフェルミ準位と呼ぶ。

- 注6 固体電解質からLiイオンだけが移動してしまうと固体電解質はどんどん帯電していきエネ ルギー的に不利になるだろう。これについてはファインマン物理学の本にわかりやすく書 いてある。「ファインマン物理学」は興味深い視点で物理を解き明かしているのでお勧めで ある。
- 注7 円弧 C の由来については現在検討中である。
- 注8 正極, 負極間の電位差による常に電界が存在する。たとえば, 100 μm の厚みの固体電解 質で, 正, 負極間に4Vの電位差がある場合, 4×10<sup>4</sup> V/m の電界が印加されている(固体 電解質内が均一と仮定)。電界は, 固体電池内部では正極から負極の向きである。正極の フェルミ準位は, 負極のそれよりも低いエネルギー位置にある。したがって, 正極を基準, すなわち, 正極の電位をゼロとすると, 負極の電位は負になっている。これはすなわち, 電界が正極から負極に向かっていると理解できる。

# 文 献

- 1) S. M. Sze, 半導体デバイス 第2版, 産業図書 (2004)
- 2) Charles Kittel, 固体物理学入門 第8版, 丸善出版 (2005)
- 3) J. B. Goodenough and K.-S. Park, J. Am. Chem. Soc., 135, 1167-1176 (2013). "the Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective"
- 4) 工藤徹一, 笛木和雄, 固体アイオニクス, 講談社(1985)
- 5) J. Lu, Z. Chen, Z. Ma, F. Pan, L. A. Curtiss and K. Amine, *Nat. Nanotech.*, **11**, 1031-1038 (2016). "The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles"
- 6) H. Kroemer, Quasi-Electric Fields and Band Offsets: Teaching Electrons New Tricks, Nobel lecture (2000)
- 7) O. Yamamoto, Sci. Technol. Adv. Mater., **18**, 504 (2017) "Solid state ionics: a Japan perspective"
- 8) K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **14**(4), 043502 (2013) "Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy the European dimension"
- 9) J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, and Y. Shao-Horn, *Chem. Rev.*, 116, 140-162 (2016).
  "Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction"
- 10) 雨澤浩史, 第9シリーズ「固体電解質の基礎と測定法1」- 固体電解質の特性評価-, Electrochemistry, **85**(3), 151-156 (2017)
- 小林玄器, 佐藤祐一, 固体電解質, 全固体二次電池の基礎と応用, Electrochemistry, 82(12), 1108-1113 (2014)
- 12) B. L. アンダーソン, R. L. アンダーソン, 半導体デバイスの基礎, 丸善出版 (2012)
- 13) A. Manthiram, X. Yu and S. Wang, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16103 (2017). "Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes"
- 14) T. Tanimura, S. Toyoda, H. Kamada, H. Kumigashira, M. Oshima, G. L. Liu, Z. Liu and K.

Ikeda, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 183113 (2009) "Relationship between band align-ment and chemical states upon annealing in HfSiON/SiON stacked films on Si sub-strates"

- 15) D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh and A. A. Sokol, *Nat. Mater.*, **12**, 798-801 (2013). "Band alignment of rutile and anatase TiO2"
- 16) 河東田隆,半導体評価技術,産業図書(1989)
- 17) S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, 3rd ed., Springer (2003)
- 18) T. Yajima, Y. Hikita, M. Minohara, C. Bell, J. A. Mundy, L. F. Kourkoutis, D. A. Muller, H. Kumigashira, M. Oshima, and H. Y. Hwang, *Nature Commun.*, 6, 6759 (2015). "Controlling band alignments by artificial interface dipoles at perovskite heterointerfaces"
- K. Takada, Progress and prospective of solid-state lithium batteries. Acta Mater. 2013, 61, 759-770
- 20) 山口周, ナノイオニクス 最新技術とその展望 –, シーエムシー出版 (2008)
- 21) K. Iwaya, T. Ogawa, T. Minato, K. Miyoshi, J. Takeuchi, A. Kuwabara, H. Moriwake, Y. Kim, and T. Hitosugi, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 126104 (2013). "Impact of Lithium-Ion Ordering on Surface Electronic States of LixCoO2"
- 22) Y. Okada, Y. Ando, R. Shimizu, E. Minamitani, S. Shiraki, S. Watanabe and T. Hitosugi, *Nat. commun.*, 8, 15975 (2017). "Scanning tunnelling spectroscopy of su-perconductivity on surfaces of LiTi2O4(111) thin films"
- 23) 岩澤康裕,福井賢一,吉信淳,中村潤児,ベーシック 表面化学,化学同人(2010)
- 24) 日本表面科学会, 表面科学の基礎, 表面物性(現代表面科学シリーズ 2,3), 共立出版(2013)
- 25) 鯉沼秀臣, 酸化物エレクトロニクス, 培風館 (2001)
- 26) 澤彰仁, 酸化物薄膜・接合・超格子 界面物性と電子デバイス応用, 内田老鶴圃(2017)
- 27) S. Shiraki, H. Oki, Y. Takagi, T. Suzuki, A. Kumatani, R. Shimizu, M. Haruta, T. Ohsawa, Y. Sato, Y. Ikuhara and T. Hitosugi, *J. Power Sources*, 267, 881-887 (2014). "Fabrication of all-solid-state battery using epitaxial LiCoO2 thin films"
- 28) S. Shiraki, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Suzuki, M. Haruta, Y. Sato, Y. Ikuhara and T. Hitosugi, *Thin Solid Films*, **600**, 175-178 (2016). "Orientation control of LiCoO2 epitaxial thin films on metal substrates"
- J. Maier, Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids, John Wiley & Sons (2004)
- 30) Solid State Electrochemistry, Ed. P. G. Bruce, Cambridge Univ. Press, (1995)
- D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart and R. S. Williams, *Nature*, 453, 80-83 (2008). "The missing memrister found"
- 32) R. Waser and M. Aono, *Nat. Mater.*, **6**, 833-840 (2007). "Nanoionics-based resistive switching memories"
- 33) K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono, *Nature*, **433**, 47-50 (2005). "Quantized conductance atomic switch"
- 34) M. Motoyama, M. Eiji and Y. Iriyama, J. Electrochem. Soc., 162(13), A7067-A7071 (2015) "Modeling the Nucleation and Growth of Li at Metal Current Collector/LiPON Interfaces"
- 35) I. Sugiyama, R. Shimizu, T. Suzuki, K. Yamamoto, H. Kawasoko, S. Shiraki and T. Hitosugi, APL Mater., 5, 046105 (2017). "A nonvolatile memory device with very low

power consumption based on the switching of a standard electrode potential"

- 36) Liu, Watanabe *et al.*, submitted.
- 37) J. Janek and W. G. Zeier, *Nature Energy*, **1**, 16141 (2016). "A solid future for battery development"
- 38) 辰巳砂昌弘,作田敦,林晃敏,全固体リチウム二次電池の実現にむけた固体電解質および固体界面形成, Electrochemistry, 85(9), 586-590 (2017)
- 39) 菅野了次,硫化物系超イオン伝導体 物質,イオン拡散,安定性,電池応用, Electrochemistry, **85**(9), 591-596 (2017)
- 40) J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takada and Y. Tateyama, Chem. Mater., 26(14), 4248-4255 (2014). "Space-charge layer effect at interface between oxide cathode and sulfide electrolyte in all-solid-state lithium-ion battery"
- 41) 高田和典,酸化物型全固体電池における界面構築, Electrochemistry, 85(9), 597-600 (2017)
- 42) M. Haruta, S. Shiraki, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi, *Solid State Ionics*, 285, 118-121 (2016). "Preparation and in-situ character-ization of well-defined solid electrolyte/electrode interfaces in thin-film lithium batteries"
- 43) Y. Iriyama, H. Kurita, I. Yamada, T. Abe and Z. Ogumi, J. Power Sources, 137(1), 111-116 (2004). "Effects of surface modification by MgO on interfacial reactions of lith-ium cobalt oxide thin film electrode"
- 44) Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe and Z. Ogumi, J. Power Sources, 146, 745-748 (2005).
  "Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment"
- 45) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi, *Nano Lett.*, 15(3), 1498-1502 (2015). "Negligible "Negative Space-Charge Layer Effects" at Oxide-Electrolyte/Electrode Interfaces of Thin-Film Batteries"
- 46) 白澤徹郎, 高橋敏男, X 線 CTR 散乱法による薄膜界面構造の直接的構造決定, 日本結晶学会 誌, 56, 263-269 (2014)
- 47) Kawasoko *et al.* submitted.
- 48) Nishio *et al.*, in preparation.
- 49) J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang and N. J. Dudney, Adv. Energy Mater., 5, 1401408 (2015).
  "Solid Electrolyte: the Key for High-Voltage Lithium Batteries"
- S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita and T. Asaoka, *J. Power Sources*, 238, 53 (2013). All-solid-state lithium ion battery using garnet- type oxide and Li3BO3 solid electrolytes fabricated by screen-printing,
- 51) H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa and Y. Tokura, *Nat. Mater.*, 11, 103-113 (2012). "Emergent phenomena at oxide interfaces"
- 52) 大友明, ファンハロルド, SrTiO<sub>3</sub> ヘテロ構造の高移動度電子輸送, 応用物理, **73**(5), 605 (2004)
- 53) 水田進, 脇原將孝, 固体電気化学 実験法入門, 講談社 (2001)
- 54) N. Nakagawa, H. Y. Hwang and D. A. Muller, *Nat. Mater.*, **5**, 204-209 (2006). "Why some interfaces cannot be sharp"
- 55) T. Tachikawa, H. Y. Hwang and Y. Hikita, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 091602 (2017).
  "Enhancing the barrier height in oxide Schottky junctions using interface dipoles"
- 56) S. Taminato, M. Hirayama, K. Suzuki, K. Tamura, T. Minato, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and R. Kanno, *J. Power Sources*, **307**, 599-603 (2016). "Lithium intercalation and

structural changes at the LiCoO2 surface under high voltage battery operation"

- 57) K. Suzuki, K. Kim, S. Tanimoto, M. Hirayama, R. Kanno, *J. Power Sources*, **226**, 340-345 (2013). Fabrication and electrochemical properties of LiMn2O4/SrRuO3 mul-ti-layer epitaxial thin film electrodes
- 58) Nicéphore Bonnet, Tetsuya Morishita, Osamu Sugino, and Minoru Otani, *Phys. Rev. Lett.*109, 266101 (2012)
- 59) S. Kasamatsu, S. Watanabe, and S. Han, *Phys. Rev.* **B 84**, -85120 (2011). "Or-bital-separation approach for consideration of finite electric bias within densi-ty-functional total-energy formalism"
- 60) W. Li, Y. Ando, E. Minamitani, and S. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **147**, 214106 (2017). "Study of Li atom diffusion in amorphous Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with neural network potential"
- 61) W. Yang, Phys. Rev. Lett, 66, 1438 (1991)
- 62) 固体物理 52 (2017) No.11 (通巻 621 号) 特集号 第一原理からの物性シミュレーション