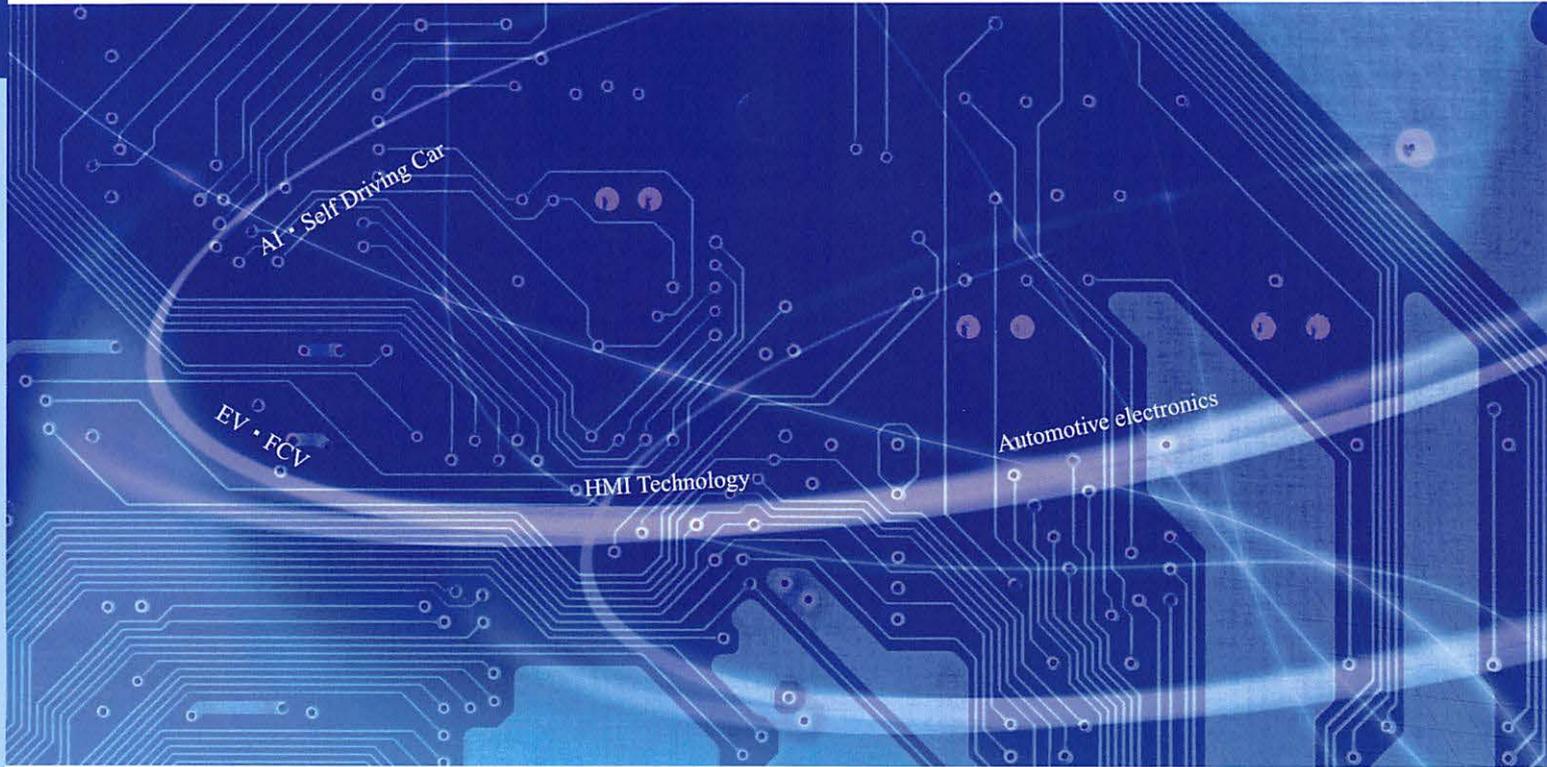


月刊 車載テクノロジー

Automotive Technology



特集 1 自動車のサイバーリスクとセキュリティ対策

特集 2 車載電子機器のEMC設計とノイズ対策

特集 3 車載電池の市場展望と全固体電池の最新開発動向

月刊



2020 Jun.

全固体電池における電解質／電極界面の抵抗低減と高速充放電

白木 将 日本工業大学 一杉 太郎 東京工業大学

1. はじめに

電気自動車やハイブリッド自動車の車載用バッテリーとして、全固体電池が期待されている。車載用バッテリーの場合、自動車の長航続距離、短時間充電、高出力を実現するために、大容量、高エネルギー密度、高速充放電などの性能が全固体電池には必要とされる。ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 以下 LNMO) は 5V 級の高電位正極材料のひとつである。現在普及しているリチウムイオン電池の正極には、充放電電圧が 4 V 程度のコバルト酸リチウム (LiCoO_2 , 以下 LCO) が使用されているが、その充放電電圧を現在の 4 V から 5 V にすることができれば、エネルギー密度の向上につながる。

全固体電池の実用化を進めるにあたり、解決すべき課題の一つとして、内部抵抗の低減が挙げられる。特に、固体電解質と電極との界面（固体電解質／電極界面）で生じる高い界面抵抗は、電池の高速充放電という観点でさらに低減したい。しかしながら、実際の電池内部で生じる現象を観測し、その界面抵抗の発生メカニズムを理解するのは容易ではない。実験結果を解析するとき、われわれは様々な仮定をおき、その仮定に従ったモデルを構築して解析を行うことが多いが、実際の電池内部で生じる現象は極めて複雑なためである。

全固体電池はバルク型と薄膜型に大きく分けることができる。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型電極を用いて展開されているが、薄膜型はすべての部材が固体で構成される全固体電池だからこそ作製できる電池である。我々は、図 1 (a) に示すような正極、固体電解質、負極の薄膜を積層した薄膜型モ

デル電池を作製し、界面抵抗に関する研究に取り組んでいる。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、固体電解質／電極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。実験結果を解析する上で考慮すべき要素が少ないため、界面修飾やアニール処理など、界面抵抗への影響とその効果を理解するのも容易である。

薄膜作製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（スパッタリング法、パルスレーザー堆積法 (PLD 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）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製することもできる¹⁻⁵⁾。

本稿では、5 V 級正極 LNMO^{6,7)} を利用した薄膜型全固体電池の作製、固体電解質／電極界面抵抗の定量評価ならびに高速充放電について紹介する。

2. 薄膜型全固体電池の作製と高速充放電

図 1 に、LNMO を利用した薄膜型全固体電池の構造、写真、サイクリック・ボルタンメトリ (cyclic voltammetry, CV) の結果を示す。基板として Nb をドーブした $\text{SrTiO}_3(001)$ 単結晶を用い、その上に集電体として (001) 配向 LaNiO_3 エピタキシャル薄膜、正極として (001) 配向 LNMO エピタキシャル薄膜を KrF-PLD により作製した。続いて、固体電解質として Li_3PO_4 (以下、LPO) 薄膜を ArF-PLD で作製し、最後に負極として Li 金属薄膜

を真空加熱蒸着した。PLDでは、希ガスとハロゲンの混合ガスをパルス放電で励起し、放出されるパルスレーザーを利用する。その波長はそれぞれ KrF 混合ガスを利用したときで 248 nm, ArF 混合ガスで 193 nm であり、パルスレーザー照射により昇華、堆積させて作製する薄膜の材料に応じて使い分ける。図1のCVでは、酸化・還元両方向の電位掃引時において 4.0 V (vs. Li/Li⁺) と 4.7 V (vs. Li/Li⁺) 付近にそれぞれ LNMO の Mn³⁺ ⇌ Mn⁴⁺ と Ni²⁺ ⇌ Ni³⁺ に由来する酸化還元反応のピークが確認でき、初期サイクルから3サイクル目までCV曲線がほぼ重なった。反応電位、反応電流はほとんど変化せず、劣化することなく正常に電池動作していることがわかる。

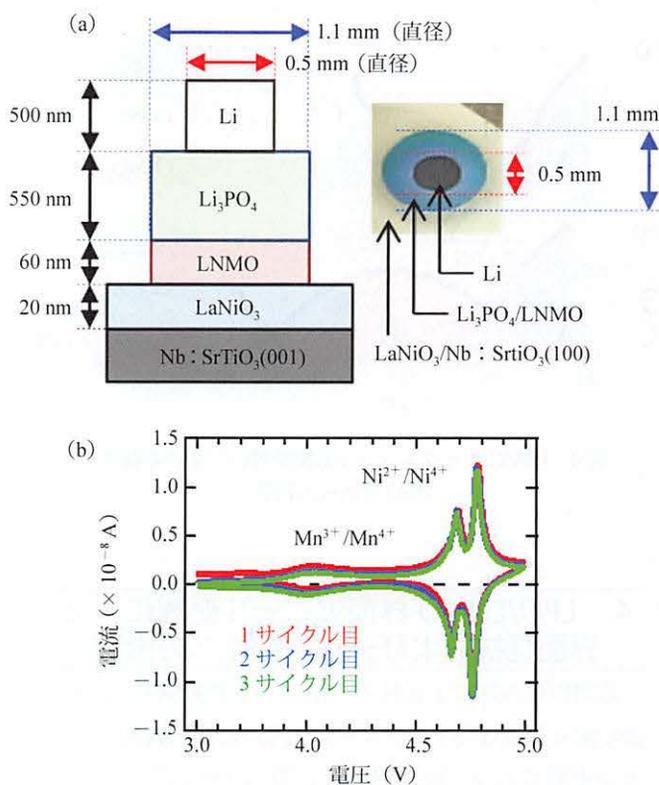


図1 (a) LNMO エピタキシャル薄膜を用いた全固体薄膜電池の構造と写真。(b) サイクリック・ボルタンメトリの結果。

薄膜型全固体電池の内部抵抗を交流インピーダンス法により測定した(図2)。Li に対する LNMO の電位(開放電圧 V_{oc}) が 3.3 V (vs. Li/Li⁺) のとき、高周波領域

で1つの円弧が観測される。この高周波領域の円弧は $V_{oc} = 4.7$ V (vs. Li/Li⁺) でも観測され、LNMO の充電状態に依らず観測されることから、固体電解質 LPO のバルク抵抗であると考えられる。この円弧の直径、LPO 薄膜の厚さと実効的面積から見積もられた LPO のイオン伝導率は 5.5×10^{-7} S/cm であった。一方、4.7 V (vs. Li/Li⁺) の電位では、低周波領域に2つの円弧が観測され、界面への MgO 挿入や界面アニール処理時の結果との比較から、周波数 10^3 Hz 付近の円弧が固体電解質/正極界面の界面抵抗成分と同定でき(次節詳細)、その円弧の直径および界面の実効的面積から見積もられた界面抵抗は $7.6 \Omega \text{cm}^2$ と極めて小さい値であった。これは、従来報告されていた界面抵抗より2桁程度低い値であり、液体電解質を用いた LNMO の Li 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⁾、LPO 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。

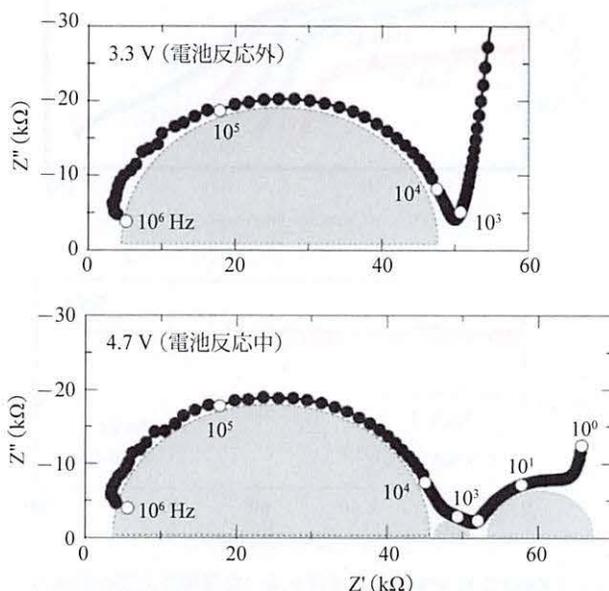


図2 LNMO エピタキシャル薄膜を用いた薄膜型全固体電池の交流インピーダンス測定の結果。

このような低抵抗界面を有する薄膜型全固体電池は、電流密度 14 mA/cm^2 (3600 C) での良好な高速充放電特性を示した (固体電解質の抵抗を低減するために、 70°C で計測)。図 3 (a) に放電曲線の C レート依存性を示す。 3600 C で 1 C 時の 50% 程度の容量を示すことが分かった。この電流値は、従来の LNMO を用いた全固体 Li 電池での 0.67 mA/cm^2 (10 C) より大きな電流密度での充放電実現となる。図 3 (b) には $2.8 - 5.8 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) の間での 14 mA/cm^2 (3600 C) 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 Li デンドライトなどは生成せず、安定な界面が実現していると考えられる。

以上、固体電解質と電極の界面において極めて低い界面抵抗を実現できるという結果は全固体電池の将来性の高さを示している。実際の電極作製では、コーティングやアニール処理など様々な工学的工夫が施されている。以下では、LPO/LNMO 界面への MgO 挿入効果と界面アニール処理効果について紹介する。

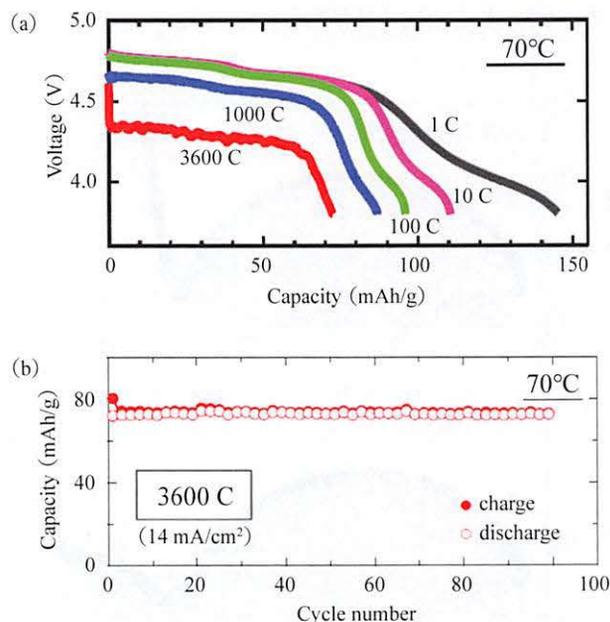


図 3 LNMO エピタキシャル薄膜を用いた薄膜型全固体電池の (a) 放電曲線, (b) 高速充放電 (14 mA/cm^2 , 3600C , 70°C) におけるサイクル特性

3. LPO/LNMO 界面への MgO 層導入による界面抵抗への影響

LPO 薄膜と LNMO 薄膜の間に極薄の MgO 層 (厚さ 0.2 nm に相当, すなわち LNMO 電極表面の被覆率 50%) を挿入し, その効果を調べた。MgO はイオン伝導性を有しないので, 固体電解質/電極界面に挿入すると界面抵抗が上昇すると考えられる。実際に挿入すると (図 4 (b)), 10^3 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 10^3 Hz の中周波数領域の円弧成分が LPO/LNMO 界面抵抗に起因することが明らかとなった。このように, 薄膜型全固体電池では, バッファ層やコーティングの効果を明らかにすることができる。

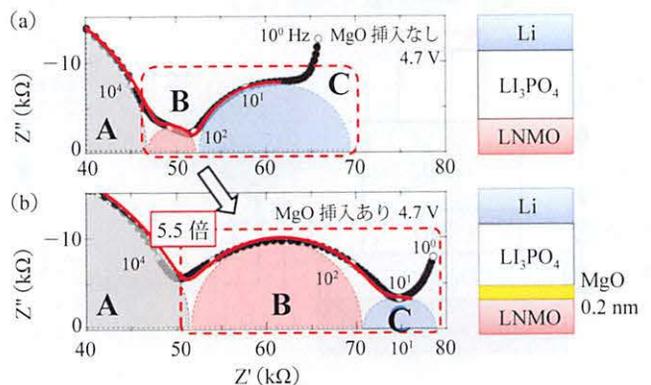


図 4 LNMO エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の MgO 界面挿入効果

4. LPO/LNMO 界面アニール処理による界面抵抗および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, アニール処理の影響を検討することが重要である。固体電解質 LPO は 150°C 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, LNMO エピタキシャル薄膜の上に, PLD を用いて LPO を 10 nm 成膜し, 酸素分圧 13 Pa で, 450°C , 2 時間加熱してアニール処理した LPO/LNMO 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,

LPO/LNMO の界面抵抗は電位 4.7 V (vs. Li/Li⁺) において 7.6 Ωcm² 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 Ωcm² 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た (図 5)。

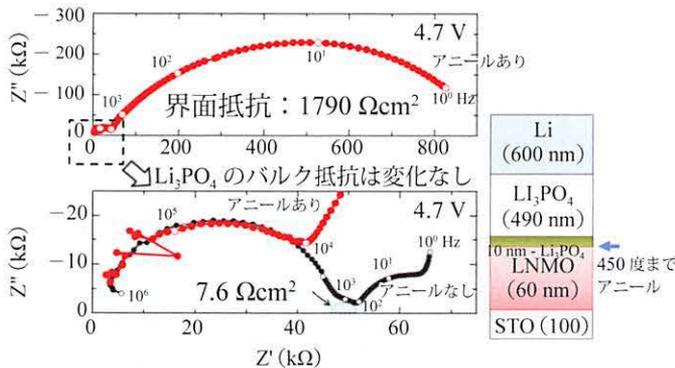


図 5 LNMO エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池のアニール処理効果：交流インピーダンス測定の結果

この抵抗層の存在により、高電流密度での充放電特性は非常に悪くなる。3.9 μA/cm² (1 C) 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、10 C 以上の高電流密度での充放電試験 (4.8 V vs. Li/Li⁺ 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 6)。アニール処理なしの試料では、100 C で 1 C 時の 50% 以上の容量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、10 C で 1 C 時の 30% まで充放電容量が減少し、100 C 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電流密度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 LPO/LNMO 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。

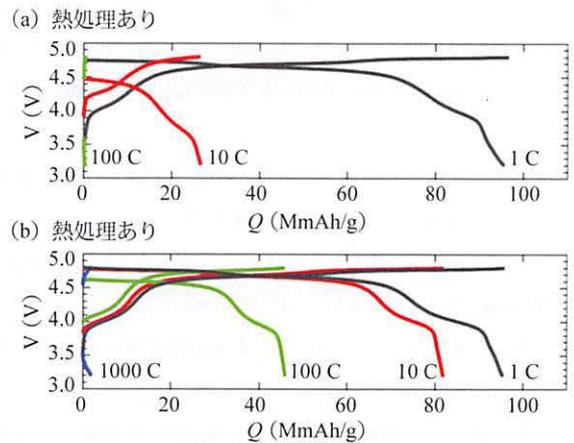


図 6 LNMO エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の界面アニール処理効果：充放電特性

5. おわりに

薄膜型の全固体電池を作製して固体電解質/電極界面の界面抵抗を定量評価した結果、極めて低い抵抗を示す固体電解質/電極界面を得ることに成功した。固体電解質/電極界面の界面抵抗は、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、全固体電池の将来性の高さを示すものである。この低抵抗界面は LCO^{2,3)} の他、LiNi_{0.8}C_{0.2}O₂⁴⁾、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂⁵⁾ 等の正極材料でも確認しており、LPO と酸化物正極材料は非常に相性が良い。薄膜型全固体電池は、界面修飾や界面アニール処理などの効果を明らかにするには非常に良いモデル電池であり、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など様々な物性測定手法を活用して界面を理解するのもも適している。本研究で得られた指針をもとに、固体電解質/電極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を期待される。

謝辞

本研究は、トヨタ自動車株式会社、NEDO、JST-CREST、JST-ALCA、科研費 基盤研究 (A) および (B)、私立大学研究ブランディング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。

文献

- 1) S. Shiraki, H. Oki, Y. Takagi, T. Suzuki, A. Kumatani, R. Shimizu, M. Haruta, T. Ohsawa, Y. Sato, Y. Ikuhara, T. Hitosugi, *J. Power Sources* 267, 881 (2014)
- 2) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi, *Nano Lett.* 15, 1498 (2015)
- 3) S. Shiraki, T. Shirasawa, T. Suzuki, H. Kawasoko, R. Shimizu, T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 41732 (2018)
- 4) K. Nishio, K. Horiba, N. Nakamura, M. Kitamura, H. Kumigashira, R. Shimizu, T. Hitosugi, *J. Power Sources* 416, 56 (2019)
- 5) K. Nishio, N. Nakamura, K. Horiba, M. Kitamura, H. Kumigashira, R. Shimizu, T. Hitosugi, *Appl. Phys. Lett.*, 116, 053901 (2020)
- 6) H. Kawasoko, S. Shiraki, T. Suzuki, R. Shimizu, T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 41732 (2018)
- 7) H. Kawasoko, T. Shirasawa, S. Shiraki, T. Suzuki, S. Kobayashi, K. Nishio, R. Shimizu, T. Hitosugi, *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 1358 (2020)
- 8) N. Kuwata, N. Iwagami, Y. Tanji, Y. Matsuda, J. Kawamura, J. *Electrochem. Soc.* 157, A521 (2010)
- 9) M. Kaneko, Y. Ishii, W. C. West, M. Motoyama, Y. Iriyama, *ECS Meeting Abstracts MA2015-01*, 402 (2015)
- 10) 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 (2011)