

理想的なモデル薄膜電極の作製と内部抵抗低減技術

白木 将

日本工業大学 応用化学科 教授 博士(工学)

西尾 和記

東京工業大学 物質理工学院 特任助教 博士(工学)

一杉 太郎

東京工業大学 物質理工学院 教授 博士(工学)

(株)技術情報協会

全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術

第1節 理想的なモデル薄膜電極の作製と内部抵抗低減技術

日本工業大学 白木 将
東京工業大学 西尾 和記, 一杉 太郎

はじめに

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、電池の高出力化という観点でさらに低減したい。また、ある固体電解質と電極の組み合わせで低抵抗界面を実現できたとしても、別の固体電解質と電極材料の組み合わせを採用する場合には、界面抵抗を低減するための試行錯誤を改めて行う必要がある。したがって、固体電解質／電極界面抵抗の低減は常に取り組み続けなければならない課題である。

その基本的な指針を得るためには、その界面抵抗発生のメカニズムを明らかにしなければならない。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。

本節で紹介する薄膜型全固体電池は、制御されたモデル界面を有し、実験結果を解析する上で考慮すべき要素が少ないことが特徴である。そのため、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が容易である。電池材料のエピタキシャル薄膜の作製とその利用、内部抵抗低減技術について紹介する。

1. 理想的なモデル薄膜電極とは

理想的なモデル薄膜電極とは、薄膜表面が平坦で規則的な原子配列を有するものであり、その一つとしてエピタキシャル薄膜¹⁾が挙げられる。結晶性の薄膜であり、単結晶基板に材料を堆積させて作製する。その成長は基板の材料、格子定数、面方位等に強く依存し、基板の選択と薄膜作製時の実験条件の調整によって様々な結晶配向を持つエピタキシャル薄膜を作製することができる。

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（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、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製することもできる^{2,3)}。

図1に、PLD法で作製したLiCoO₂（正極材料）エピタキシャル薄膜の透過電子顕微鏡像（TEM像）⁴⁾とLiTi₂O₄（負

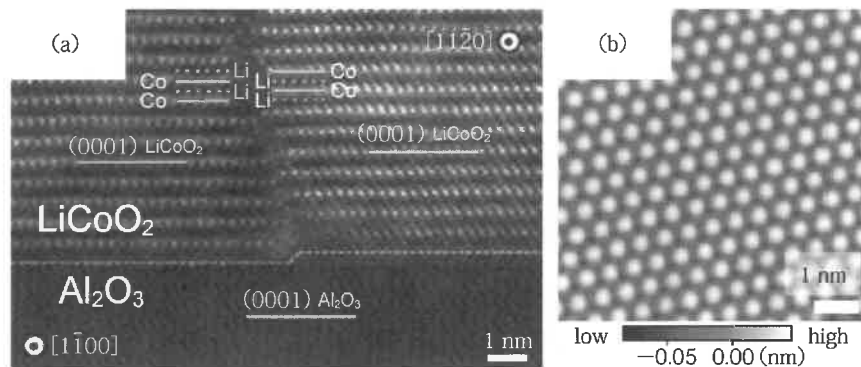


図1 (a) 正極LiCoO₂エピタキシャル薄膜の透過電子顕微鏡像（TEM像）
一つ一つの白丸がCo原子である。(0001)配向した薄膜では、Co原子層が基板表面に平行な層状構造を示す
(b) 負極LiTi₂O₄エピタキシャル薄膜の走査トンネル顕微鏡像（STM像）
一つ一つの白丸がTi原子である。(111)配向した薄膜の表面では、三角格子状にTi原子が配列している

極材料) エピタキシャル薄膜の走査トンネル顕微鏡像 (STM 像)⁵⁾ を示す。(0001) 配向した LiCoO₂ エピタキシャル薄膜では, Co 原子層が基板表面に平行な層状構造を示し, (111) 配向した LiTi₂O₄ エピタキシャル薄膜の表面では, 三角格子状に Ti 原子が配列している。

これらエピタキシャル薄膜の上に, 固体電解質薄膜さらには Li 金属薄膜を積層し, 薄膜型の全固体電池を作製した場合, Li イオンは薄膜の面直方向に伝導することから, LiCoO₂ エピタキシャル薄膜では [0001] 方向に, そして LiTi₂O₄ エピタキシャル薄膜では [111] 方向に Li イオンが伝導する。したがって, 結晶方位や反応面積を規定して実験結果を解釈することができる。また, 固体電解質との界面では, 図 1 (b) のように原子が規則的に配列した界面を Li イオンが伝導すると仮定することができる。

2. 全真空プロセス薄膜型全固体電池作製・評価装置

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 (図 2)。我々は, 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,

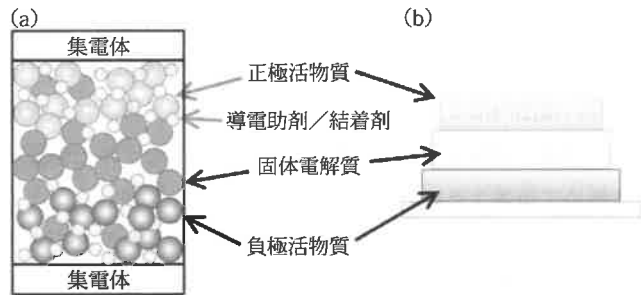


図 2 (a) バルク型全固体電池 (b) 薄膜型全固体電池

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。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などについて, 最先端の計測法を用いて調べることも可能になる。

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電池作製・評価装置を構築した (図 3)⁶⁾。本システムは, PLD 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評価室と X 線光電子分光 (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 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 10⁻⁶ Pa 台の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。

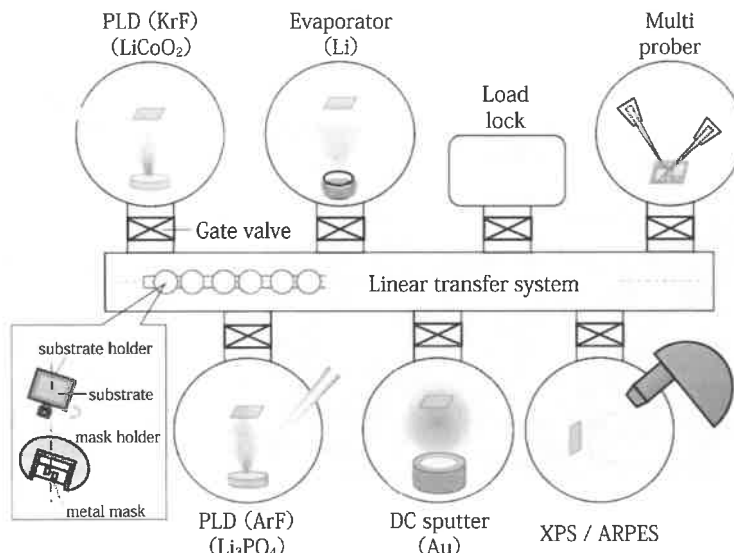


図 3 薄膜型全固体電池作製・評価装置

3. 薄膜型全固体電池の作製とその電池動作

エピタキシャル薄膜を利用し、薄膜型全固体電池を作製した(図4 (a) と (b))。基板として Al_2O_3 (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 LiCoO_2 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 薄膜をあらかじめアニール処理することにより結晶方位が揃った (0001) 配向 LiCoO_2 エピタキシャル薄膜を得た。続いて、固体電解質として Li_3PO_4 薄膜をRFスパッタ法により作製した。 Li_3PO_4 は窒素ガス雰囲気中で成膜することにより窒素を添加し、イオン伝導性を2桁程度向上させることができる (LiPON 薄膜)。また、RF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。今回、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(図4 (c))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4 (b) の電池素子パターンを形成した⁷⁾。

図5に薄膜型全固体電池の充放電特性を示す。充電および放電の両方の曲線において、電位 3.9 V 付近に平坦部が観察され、初期サイクルから 100 サイクル目まで充放電曲線がほぼ重なった。また、電流の大きさを 20 nA ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 30 nA ($15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 40 nA ($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) と変化させたところ、電流増加時の容量低下が少し観測されたものの、電流の大きさが同じであれば 100 サイクル目までほとんど容量劣化がなく、良好な電池特性が得られた。すなわち、反応電位、容量はほとんど変化せず、固体電界質を用いた薄膜型電池で非常に安定して電池動作が行われ、Li イオンの挿入脱離の繰り返しに伴う界面抵抗の増大などの劣化が起きていないことが分かる。

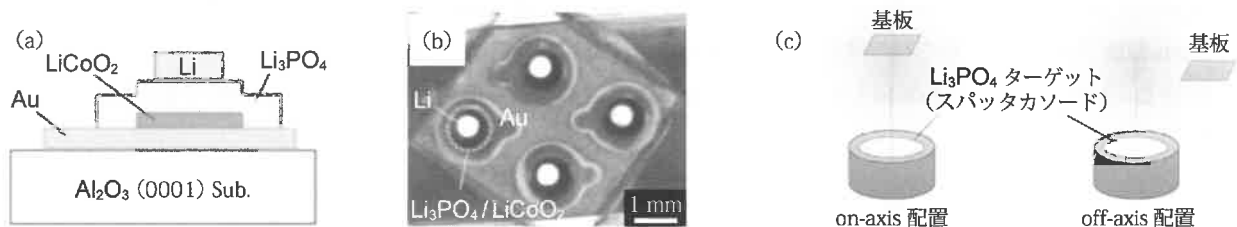


図4 (a) 薄膜型全固体電池の模式図 (b) 薄膜型全固体電池の写真 LiCoO_2 と Li の直径はそれぞれ 1 mm と 0.5 mm である (c) 固体電解質 Li_3PO_4 (LiPON) 薄膜作製時の Li_3PO_4 スパッタターゲットと基板との位置関係

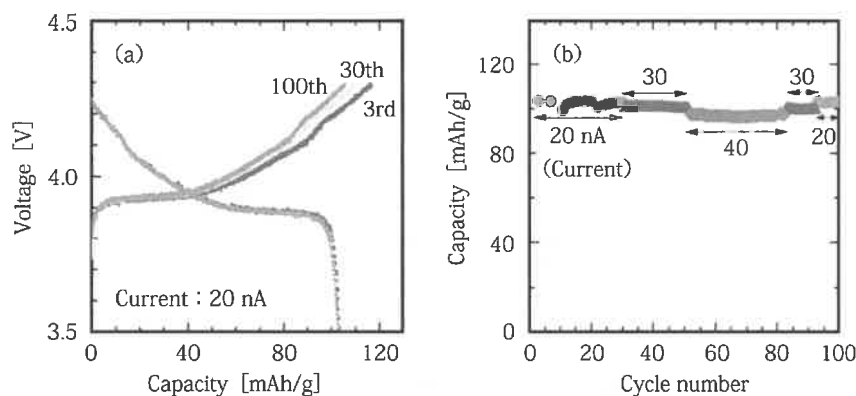


図5 薄膜型全固体電池の電池特性 (a) 充放電曲線 (b) 容量のサイクル特性

4. 固体電解質／電極界面抵抗の分離測定

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6)。試料の構造から、この内部抵抗には、正負極および固体電解質のバルク抵抗と、固体電解質と正負極間の界面抵抗が含まれると仮定できる。つまり、電池の

内部抵抗は以下の抵抗成分の総和と考えられる。

$$\begin{aligned} \text{電池の内部抵抗} &= \text{正極バルク抵抗} + \text{負極バルク抵抗} + \text{固体電解質バルク抵抗} \\ &+ \text{固体電解質/正極界面抵抗} + \text{固体電解質/負極界面抵抗} \end{aligned}$$

このうち、正負極のバルク抵抗と固体電解質/負極界面の抵抗は十分に小さく、図6のナイキストプロットでは観測することができない。すなわち、固体電解質のバルク抵抗と固体電解質/正極界面の抵抗成分のみが観測される。

まず、図6(a)に on-axis 配置で成膜した LiPON 薄膜を固体電解質とした電池の例を示す。Li に対する LiCoO₂ の電位（開放端電圧 V_{oc} ）が 3.6 V 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 $V_{oc} = 4.2$ V でも観測され、LiCoO₂ の充電状態に依らず観測されることから、固体電解質 LiPON のバルク抵抗であると考えられる。この円弧の直径、LiPON 薄膜の厚さと実効的面積から見積もられた LiPON のイオン伝導率は 1.8×10^{-6} S/cm であった。一方、低周波領域の円弧は $V_{oc} = 4.2$ V のみで観測されることから、Li イオンが正極と負極の間を移動するときに発生する、固体電解質/正極界面の抵抗成分と考えることができる。こ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固体電解質/正極界面の抵抗率は $880 \Omega\text{cm}^2$ であった。同様に、図6(b)の off-axis 位置で LiPON を成膜した電池では、インピーダンススペクトルより導出した界面抵抗が $8.6 \Omega\text{cm}^2$ と極めて小さい値を示した。この値は、これまで全固体電池において報告されている値⁸⁾より一桁低く、また液体電解質/LiCoO₂ 界面において報告された界面抵抗 ($25 \Omega\text{cm}^2$)⁸⁾よりも低い。以上の結果は、固体電解質/正極間の界面抵抗が、固体電解質と正極の材料の組み合わせだけでは決まらないことを意味する。ここで、図4(c)のターゲットと基板の中心軸がそろった on-axis 配置の場合、ターゲットから基板に到達する原子の数は、off-axis 配置の場合よりも多い。これは、ターゲットと基板間の原子の数が、場所に強く依存するからである。しかし、LiPON の成膜では、on-axis と off-axis 配置での成膜レートを比較すると、on-axis では 40 nm/h 、off-axis では 58 nm/h であり、on-axis では成膜レートが低かった。これは、on-axis 配置では、一度堆積された薄膜が負イオンの衝撃により再スパッタされ、実効的な成膜レートが低下したと理解できる。したがって、on-axis に比べ、off-axis 配置では界面に対するダメージが小さいと推察することができる。

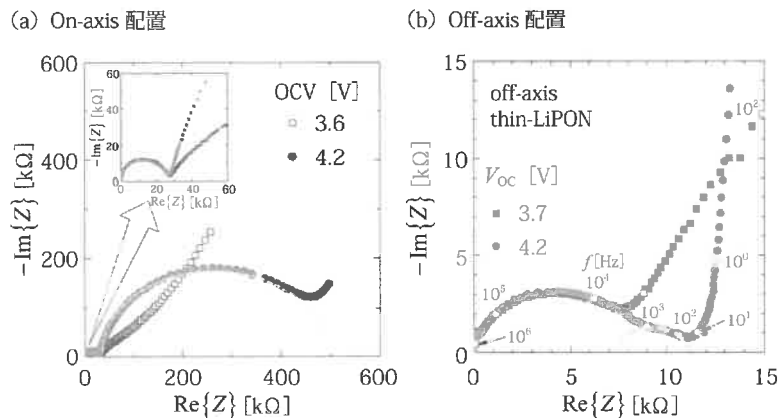


図6 LiCoO₂ エピタキシャル薄膜を用いた薄膜型全固体電池の交流インピーダンス測定の結果 (a) 高抵抗界面 (on-axis 配置で界面作製) と (b) 低抵抗界面 (off-axis 配置で界面作製)

5. 放射光 X 線回折による固体電解質/電極界面の構造評価

固体電解質/電極界面の界面抵抗は、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⁹⁾。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 ($180 \Omega\text{cm}^2$) よりも、繰り返し周波数 5 Hz で成膜したとき ($5.5 \Omega\text{cm}^2$) の方が、界面抵抗が低くなった。そこで、「固体電解質/電極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「低抵抗な固体電解質/電極界面とは、どのような構造の界面であるのか?」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 truncation rod, CTR) 散乱測定¹⁰⁾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についても測定を行った。

図 7 (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 (5 Hz) 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 7 (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 0 Å) 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 0 Å 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 $\sigma_b = 0.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$ 、高抵抗試料で $\sigma_b = 0.6 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 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 $\sigma_s = 0.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$ 、高抵抗試料で $\sigma_s = 1.9 \pm 0.9 \text{ \AA}$ 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、固体電解質/電極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。

また、今回の (0001) 配向した LiCoO₂ エピタキシャル薄膜では、Li イオンは薄膜に平行な面内方向のみ移動することができ、薄膜に対して垂直に形成される結晶粒界が薄膜内部への Li イオンの通り道になると考えられる (図 8)。すなわち高抵抗界面では、電極表面における原子配列の乱れにより、電極表面での Li イオンの拡散ならびに結晶粒界への拡散が抑制されていることを示唆している。

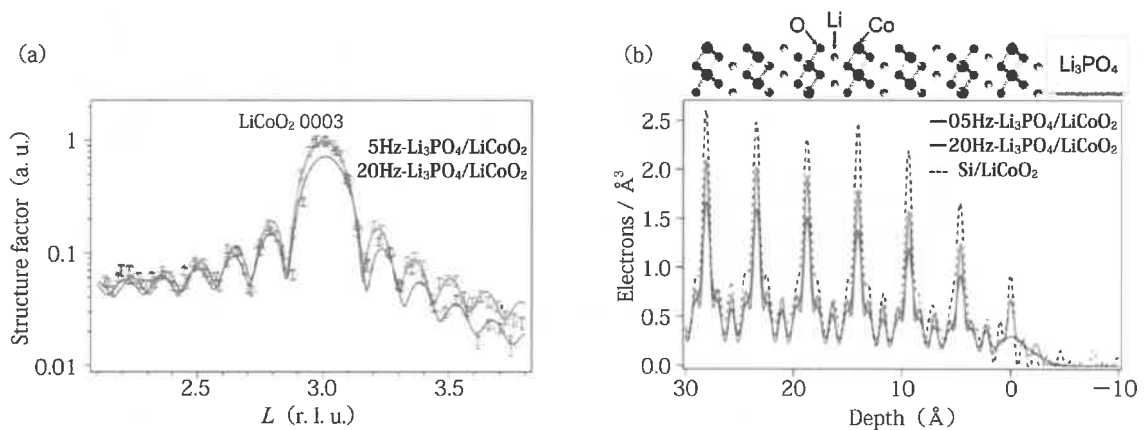
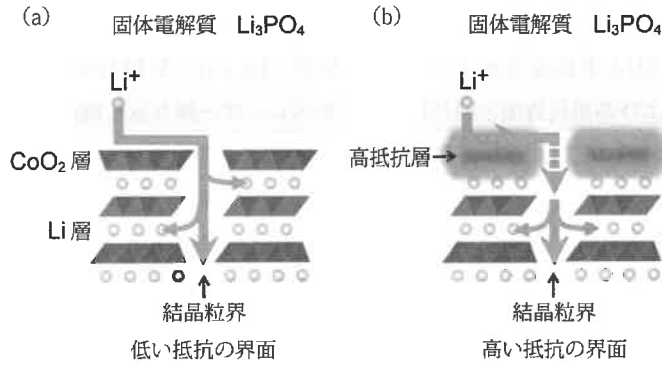


図 7 (a) 低抵抗界面の試料 (5Hz-Li₃PO₄/LiCoO₂) と高抵抗界面の試料 (20Hz-Li₃PO₄/LiCoO₂) の X 線 CTR 散乱プロファイル
 (b) Li₃PO₄/LiCoO₂ 界面近傍の電子密度プロファイル
 点線は参照試料である Li₃PO₄ 電解質薄膜が無い LiCoO₂ 単膜の電子密度プロファイル



Liイオンが固体電解質中を拡散してLiCoO₂に入る様子を模式的に表している。LiイオンはLiCoO₂のCoO₂層に到達し、その後、横に拡散して結晶粒界を通り、結晶内部に入る。固体電解質に接するCoO₂層の原子配列の乱れがLiイオンの拡散を抑制し、結果的に界面抵抗が上昇したと理解できる。

図8 低い抵抗の界面(a)と高い抵抗の界面(b)でのLiイオンの振る舞いの違い

6. 5 V 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4 V程度のLiCoO₂を使用している。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もつながる。ここでは、5 V 級正極LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄を利用した薄膜型全固体電池の作製、Li₃PO₄固体電解質/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄電極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¹¹⁾。

図9に、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄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をドープしたSrTiO₃(001)単結晶を用い、その上に集電体として(001)配向LaNiO₃エピタキシャル薄膜、正極として(001)配向LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄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Li₃PO₄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。CVでは、酸化・還元両方向の電位掃引時において4.0 Vと4.7 V付近にそれぞれLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄のMn³⁺ ⇌ Mn⁴⁺とNi²⁺ ⇌ Ni⁴⁺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、LiCoO₂エピタキシャル薄膜の場合と同様に、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。

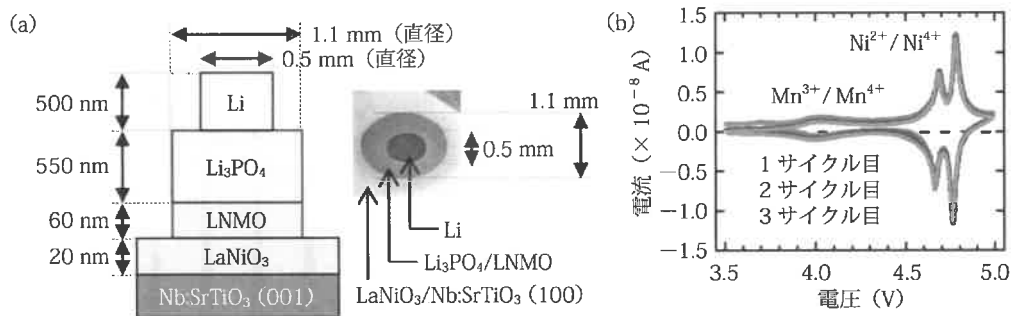


図9 (a) LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ エピタキシャル薄膜を用いた全固体薄膜電池の構造と写真 (b) サイクリック・ボルタンメトリの結果

図10に交流インピーダンス測定の結果を示す。LiCoO₂の場合と同様、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の充電状態に依らず3.3 Vと4.7 Vの両方の電位で高周波領域に固体電解質Li₃PO₄のバルク抵抗に起因する円弧が観測された。また4.7 V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

10³ 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（次項以降に詳細），その円弧の大きさから界面抵抗は 7.6 Ω cm² と極めて小さい値を得ることができた。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 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の Li イオン電池の界面抵抗の 5 分の 1 程度の値である¹²⁾。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¹³⁾。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¹⁴⁾，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薄膜型全固体電池は，電流密度 14 mA/cm² (3600C) での良好な高速充放電特性を示した（固体電解質の抵抗を低減するために，70℃で計測）。図 11 (a) に放電曲線の C レート依存性を示す。3600C で 1C 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 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ を用いた全固体 Li 電池での 0.67 mA/cm² (10C) より大きな電流密度での充放電実現となる。図 11 (b) 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 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，Li₃PO₄/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 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。

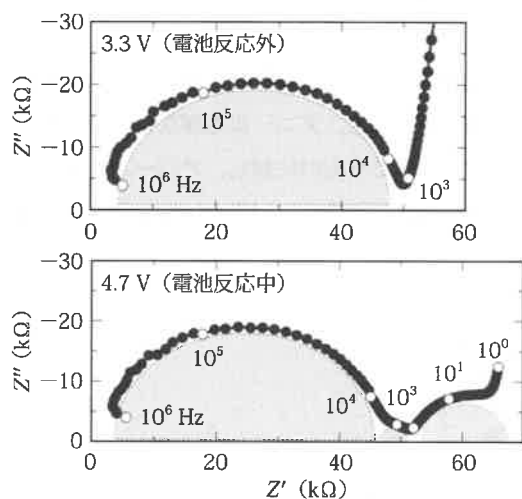


図 10 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ エピタキシャル薄膜を用いた薄膜型全固体電池の交流インピーダンス測定の結果

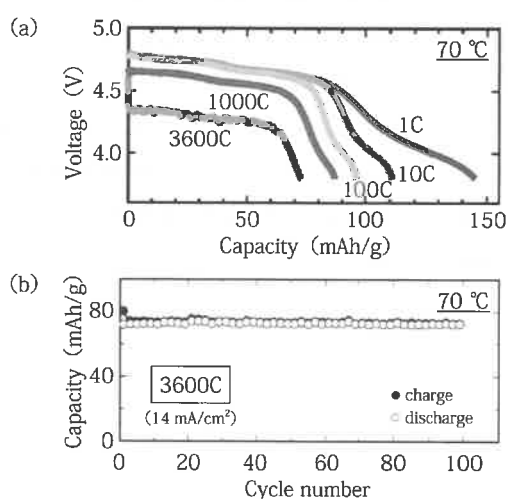


図 11 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ エピタキシャル薄膜を用いた薄膜型全固体電池の (a) 放電曲線，(b) 高速充放電 (14 mA/cm², 3600C, 70℃) におけるサイクル特性

7. 界面への MgO 層導入による界面抵抗への影響

Li₃PO₄ 薄膜と LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 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}O₄ 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増大すると考えられる。実際に挿入すると（図 12 (b)），10³ 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 10³ Hz の中周波数領域の円弧成分が Li₃PO₄/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 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，バッファー層やコーティングの効果を明らかにすることができる。

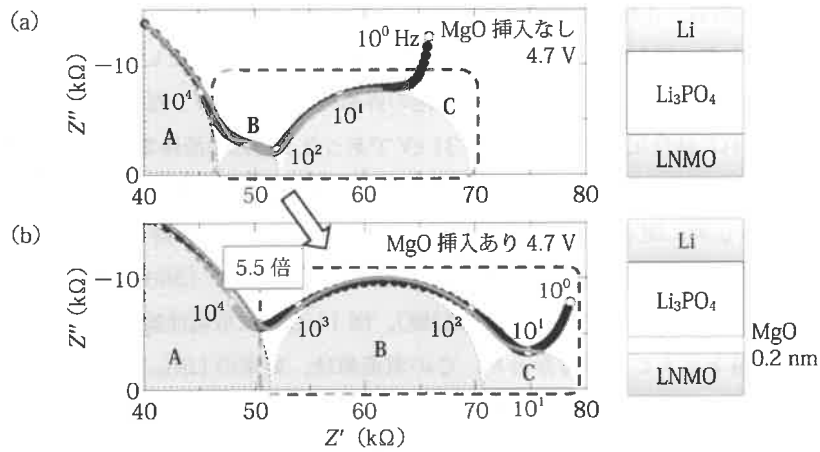


図 12 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の MgO 界面挿入効果

8. 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 Li₃PO₄ 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_{0.5}Mn_{1.5}O₄ エピタキシャル薄膜の上に、PLD を用いて Li₃PO₄ 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 Li₃PO₄/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 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、Li₃PO₄/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の界面抵抗は電位 4.7 V において約 8 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 13)。

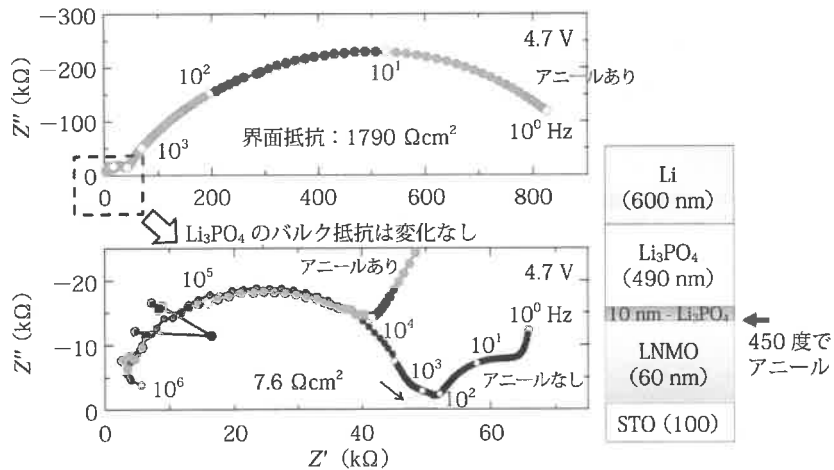


図 13 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池のアニール処理効果：交流インピーダンス測定の結果

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 (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 以上の高電流密度での充放電試験 (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、10C で 1C 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、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 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 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。

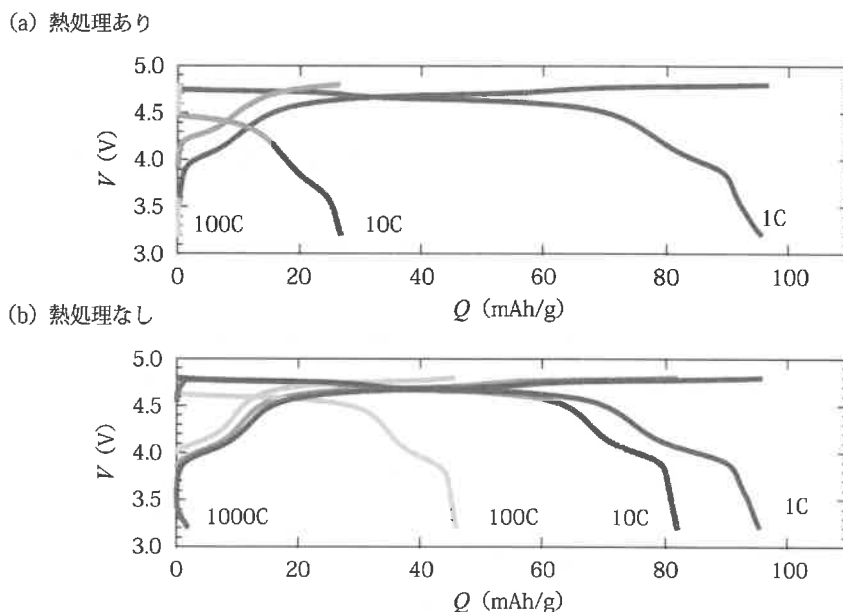


図 14 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の界面アニール処理効果：充放電特性

おわりに

理想的なモデル薄膜電極としてエピタキシャル薄膜を利用し、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分離測定、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。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 Li 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 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ¹⁵⁾、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ³⁾ 等の正極材料でも確認しており、 Li_3PO_4 と酸化物正極材料は非常に相性が良いことが分かった。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にも適している。今後は硫化物固体電解質にも本節で紹介したアプローチを広めることが重要である。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)、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) エピタキシャル成長のメカニズム, 中嶋一雄 編, 共立出版, 2002 年
- 2) S. Shiraki, H. Oki, Y. Takagi, T. Suzuki, A. Kumatani, R. Shimizu, M. Haruta, T. Ohsawa, Y. Sato, Y. Ikuhara, and T. Hitosugi, *Journal of Power Sources*, 267 (2014) 881

- 3) K. Nishio, K. Horiba, N. Nakamura, M. Kitamura, H. Kumigashira, R. Shimizu, and T. Hitosugi, *Journal of Power Sources*, 416 (2019) 56
- 4) S. Zheng, C. A. J. Fisher, A. Kumatani, S. Shiraki, T. Hitosugi, Y. H. Ikuhara, A. Kuwabara, H. Moriwake, H. Oki and Y. Ikuhara, *Acta Materialia*, 61 (2013) 7671
- 5) Y. Okada, Y. Ando, R. Shimizu, E. Minamitani, S. Shiraki, S. Watanabe, and T. Hitosugi, *Nature Communications*, 8 (2017) 15975
- 6) M. Haruta, S. Shiraki, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu, and T. Hitosugi, *Solid State Ionics*, 285 (2016) 118
- 7) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi, *Nano Lett.*, 15 (2015) 1498
- 8) Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 146 (2005) 745
- 9) S. Shiraki, T. Shirasawa, T. Suzuki, H. Kawasoko, R. Shimizu, and T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 41732
- 10) 白澤徹郎, 高橋敏男, *日本結晶学会誌* 56 (2014) 263
- 11) H. Kawasoko, S. Shiraki, T. Suzuki, R. Shimizu, T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 27498
- 12) N. Kuwata, N. Iwagami, Y. Tanji, Y. Matsuda, J. Kawamura, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A521
- 13) M. Kaneko, Y. Ishii, W. C. West, M. Motoyama, Y. Iriyama, *ECS Meeting Abstracts MA2015-01* (2015) 402
- 14) 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 (2011) 682
- 15) K. Nishio, N. Nakamura, K. Horiba, M. Kitamura, H. Kumigashira, R. Shimizu, T. Hitosugi, *Appl. Phys. Lett.*, 116 (2020) 053901