

令和5年1月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻860号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

# 化学

JANUARY  
2023  
Vol.78

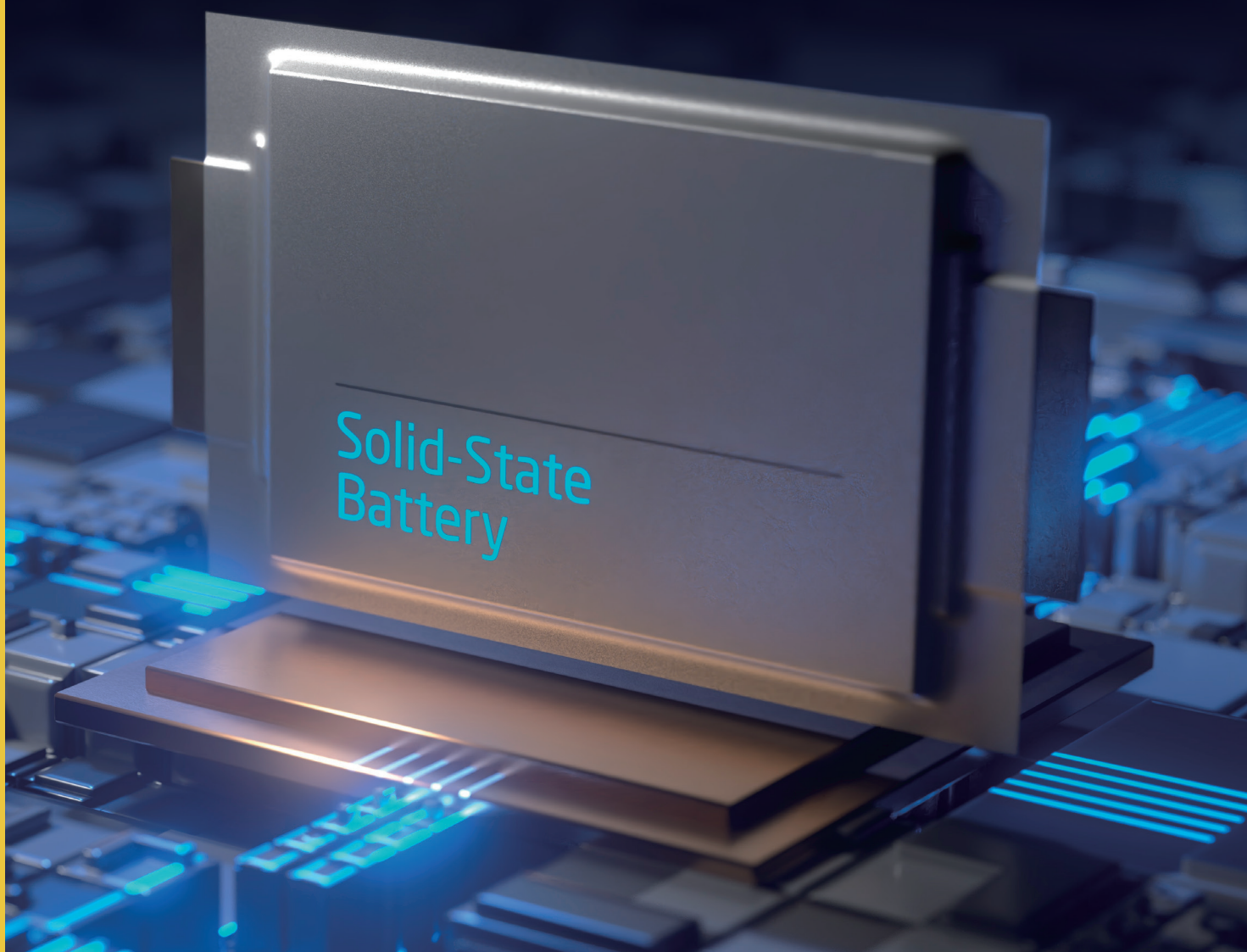
1

解説 • Research article

壊れても元どおりになる  
自己修復ポリマー

新春特集 • Special issue

全固体電池  
研究の最前線



界面研究②

# 界面状態の解明

一杉太郎

東京大学大学院理学系研究科・東京工業大学物質理工学院

**全** 固体電池の性能を向上させ、実用化を進めるには、電池内部の界面での電気抵抗を減らす必要がある。そのためには、界面の状態とその変化を、固定観念を捨てて正しく理解することが鍵となる。

## 異物質が接する界面は新現象の源泉

世の中、「異質」なものが「界面」で接すると新しいものが生まれる。たとえば、液体と固体、有機物と無機物、p型半導体とn型半導体…などなど。人と人が出会うことによって新たなアイデアが生まれることもよく経験する。つまり、「出会い」も界面といえる。科学研究では異分野融合も界面形成である。「界面」を多く形成し、現在の概念に囚われない新しい考え方を創出することが常に望まれている。

それを体現し、ノーベル賞を受賞した Kroemer 博士は、“Interface is the device”と喝破した<sup>1)</sup>。これは半導体デバイスについて語ったものであるが、もちろん全固体電池においても「界面」が性能を決定する。半導体では界面の理解が進み、高性能化が飛躍的に進んできた。電池でも今後、同様の進歩が期待される。

全固体電池の内部にはさまざまな界面が存在する(図1)。実用化に向けて課題になっているのが、それら界面における高い電気抵抗(界面抵抗)である。全固体電池の高出力化に向け、電池全体の界面抵抗を極力低減したい。つまり、Liイオンや電子が界面をスムーズに通過できるようにすればよい。以下のように、低い界面抵抗は電池性能向上に直結する。

- ① ジュール熱の発生を抑制し、エネルギー損失を低減する。
- ② 発熱が少ないため大電流を流すことが可能となり、急速充電が実現する。

全固体電池内におけるいずれの界面も重要であるが、本稿

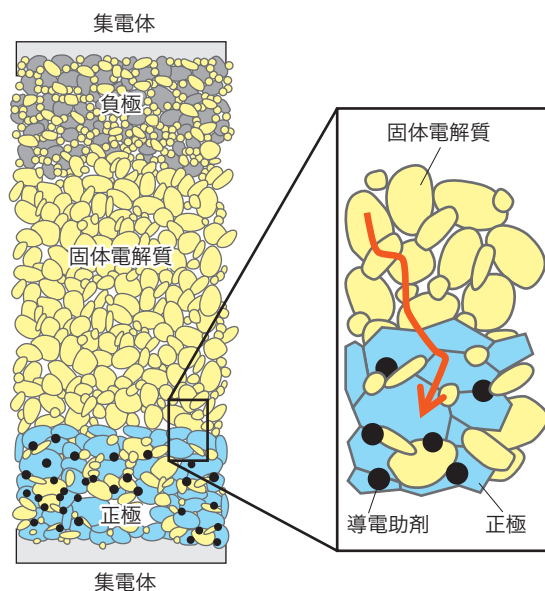


図1 全固体電池の構造

正極と固体電解質、負極と固体電解質、集電体と電極材料、電極材料どうしの界面、固体電解質どうしの界面など、多数の界面からなる。赤い曲線は放電時のLiイオンの伝導経路を示す。

では「異質」な物質の界面、とくに固体電解質と正極材料の界面(図1右)に着目する。この界面では、Liイオンが正極材料内部に入るとき、Liイオンと電子の移動が関与する。そのときの電気抵抗を電荷移動抵抗と呼ぶ。物質という観点では、イオン伝導体(固体電解質)と混合伝導体(正極)の界面である。イオン伝導体は電子伝導性をもたないが、混合伝導体はイオン伝導性と電子伝導性の両方をもっている。これら物質が接する界面について、研究の大きな方向性を説明する。

## 全固体電池の界面の理解はどこまで進んでいるか

イオン伝導体と混合伝導体を接触させると何が起きるの

ひとすぎ・たろう ● 東京大学大学院理学系研究科教授、東京工業大学物質理工学院特任教授、1999年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、<研究テーマ>固体化学、<趣味>散歩、カフェでのんびり本を読む(最近できていない)

か？ その界面における電気抵抗の発生源を特定し、低減するためには、原子配列構造、化学組成、電子とイオン濃度の空間分布、バンド構造、電子状態、イオン伝導度などを正確に理解する必要がある。さらに、それらが電池特性に与える影響を定量的に予測したい。しかし、いまだそれはきわめて難しく、以下の点が理解を妨げてきた。

- ① 構造変化の距離・時間スケールが長い：イオンの濃度がミリメートルスケールで変化しうる。また、その構造変化は、週や月単位に及ぶこともある。
- ② 強い電場が存在する：1 nm のあいだに数 V の変化がある。つまり、 $10^9 \text{ V m}^{-1}$  オーダーの電場であり、固体中でイオンを移動させるほどの強電場である。
- ③ 埋もれた界面である：全固体電池は粉体を押し固めて焼成した電池となる。その場合、電池反応に寄与する面積や面方位、あるいはイオン伝導経路が不明である。

これらの理由から、定量的な物性評価や計算シミュレーションが難しい。さらに、界面状態は充電状態 (state of charge) や充放電の繰り返し回数に応じて刻々と変化する。これらすべてを解明し、繰り返し充放電後も劣化しない界面の構築が求められている。

そのような界面の実現に向けて二つの戦略がある。一つ目は、急峻な界面をつくることである。急峻とは、界面を形成する二つの物質間で原子の拡散が起きず、界面が“ピシッと明解”であることを意味する。つまり、原子配列構造や化学組成が制御されている。

$\text{Li}_3\text{PO}_4$  (固体電解質) と  $\text{LiCoO}_2$  (正極材料) の界面は急峻である。断面透過電子顕微鏡像により界面を原子レベルの空間分解能で観察すると、 $\text{LiCoO}_2$  の原子を反映した輝点が  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  との界面近傍まで観察されており、くっきりとした界面が見える (図 2 a)。X 線 CTR (crystal truncation rod analysis) 法によっても、急峻な界面が観測されている。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  の組合せの場合、界面抵抗は非常に小さくなり、 $10 \Omega \text{ cm}^2$  以下となる<sup>2,3)</sup>。液体電解質と正極活物質の界面では、 $30 \Omega \text{ cm}^2$  程度であることが知られているので<sup>4)</sup>、固体-固体界面でもきわめて低い界面抵抗が実現する。

以上は良い界面の例だったが、悪い界面を形成すると、電池は大きく劣化する。たとえば硫化物系固体電解質 ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ) と  $\text{LiCoO}_2$  を直接接触させた界面では、厚み 10 nm 程度の“悪い”界面化学反応層が生成し (図 2 b)、きわめて高い界面抵抗 ( $3.5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ) となる<sup>5)</sup>。

このような場合、二つ目の戦略、つまり「界面に別の物質を挿入」することが有効である。以下の 2 通りの戦術が考え

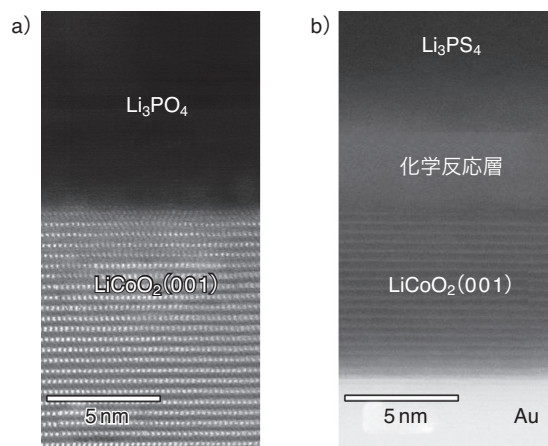


図 2 固体電解質と正極の界面の断面透過電子顕微鏡像

a)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  が形成する界面はしっかりと認識できる。b)  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  と  $\text{LiCoO}_2$  が形成する界面では、界面化学反応層が形成していることがわかる。組成分析により、S と Co がこの層に含まれていることが明らかになっている。

られる。

- (1) イオン伝導体や混合伝導体表面を、“人為的”に異なる物質でコーティングする。
- (2) イオン伝導体と混合伝導体が接したときに“自発的”に化学反応が起き、“良い”界面化学反応層をつくりだす。液体電解質を用いる Li イオン電池ではこの層を SEI (solid-electrolyte interphase) と呼ぶ。

この(1)と(2)を総称して、ここでは界面層と呼ぶ。

実際に、界面層の導入は非常に有効である。この(1)の手法は物質・材料研究機構の高田らによって最初に報告され<sup>6)</sup>、その後、多くの物質について有効性が確認されている。たとえば、図 2 (b) の界面に厚み 10 nm 程度の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  固体電解質を界面層として導入すると、界面化学反応層の生成を抑制することができる。それにより、界面抵抗は導入前の  $1/2800$  にまで低減する ( $12.6 \Omega \text{ cm}^2$ )<sup>7)</sup> (図 3)。

さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{ZrO}_2$  など、Li を含んでいない物質を界面層として挿入しても効果があることが知られている<sup>8,9)</sup>。一般に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はイオン伝導性がきわめて小さいと考えられる。したがって、人為的に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をコーティングした場合、自発的な化学反応が起き、イオン伝導性を示す“良い”界面化学反応層が生成していると考えられる。

固体電解質と正極活物質について、どの組合せが良い界面層となるかを予測することは難しく、試行錯誤が必要である。予測するためには固体電解質の電位窓を理解することが重要であり、界面における電子状態について、理論的な研究が進められている<sup>10~12)</sup>。

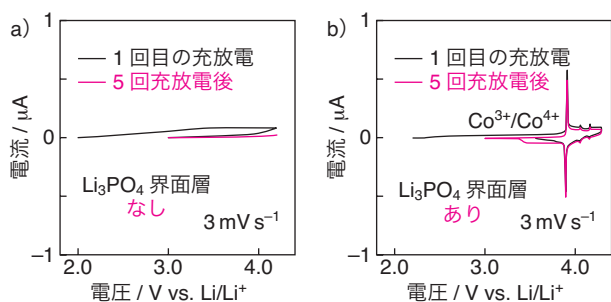


図3 界面層の導入によるサイクリックボルタンメトリ曲線の変化

a)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  界面層なしの場合. 電気化学反応が観察されない. b)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  界面層ありの場合. 明瞭なピークが観察され, 電池が良好に動作する.

### ダイナミックに変化する界面を捉える

全固体電池の界面を理解するためには, 私たちの固定観念を打破しなければならない. 一般に, 「固体は硬い・固い」という思い込みがある. したがって, 界面も一度形成したら不変であり, 充放電中も界面の原子配列や電子状態は変化しないと考えてしまう.

実はそうではない. 固体内部でイオンが大きく移動し, 構造が“時々刻々”と変化する, 「ダイナミックに構造変化する固体-固体界面」という新たな界面像を構築することが必要である. 実際に, 時間変化する界面抵抗が観察されている<sup>13)</sup>(図4). 界面抵抗の起源は一つではなく, 充電状態や物質系に強く依存する.

ダイナミックに変化する界面を捉えるにはオペランド測定が有効である. オペランド測定とは, 実際に電池を充放電させながらさまざまな計測・分析を行うことである. それにより, 時々刻々と変化する界面の状態を明らかにすることがで

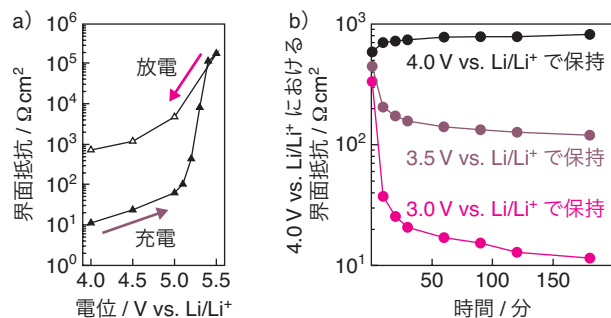


図4 ダイナミックに変化する界面抵抗

a)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と  $\text{LiCo}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の界面抵抗は電位に強く依存し, 掃引するとヒステリシスを示す. b) 放電時の界面抵抗は時間に依存する. 電圧を 5.0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  以上にするると界面抵抗が大きくなるが, 低い電位で保持すると界面抵抗は徐々に小さくなり, もとの値にもどる.

き, それにシミュレーション技術を組み合わせることで初めて正確な理解ができる. その場合, とくに広い空間スケール, そして長い時間スケールでのシミュレーション技術の発展が不可欠である. このような研究は, 自己修復する全固体電池の創製, あるいは dendrite (樹枝状結晶) 形成を抑制した長寿命電池など, 高性能全固体電池の実現につながるだろう.

界面を制するのは, やはり「界面」である. 電池研究と異分野が接する「界面」を多数つくり, 新たなアイデアを導入して固体電気化学をより深めることが必要である. 量子力学, 半導体技術, 固体物理, 生物学, 有機化学, 物理化学, 計測・分析技術, 数理科学, 情報科学, ロボット技術など, さまざまな分野との交流を密に行い, 使えるものはなんでも使って研究を深める必要がある.

今, 電池研究者の顔ぶれは固定化していないだろうか. もしその傾向があるのなら, 視野が狭くなってしまふ. その固定化した研究者は, 新しい分野に勇気をもって飛び込み, 自ら活路を切り拓かねばならない. そして, 新しく参入する研究者を歓迎し, オープンに議論しなければならない. “電池村社会” を形成しないように注意すべきである. 異分野の研究者が研究に参画することを強く望んでいる. 電池研究と異分野が接する「界面」こそが鍵である.

謝辞: 本稿の作成において, 西尾和記さん, 大井あすかさんにたいへんお世話になりました. 心より御礼申し上げます.

### 参考文献

1) H. Kroemer, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 783 (2001). 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) Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **146**, 745 (2005). 5) K. Nishio, D. Imazeki, K. Kurushima, Y. Takeda, K. Edamura, R. Nakayama, R. Shimizu, T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 34620 (2022). 6) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006). 7) 西尾和記, 一杉太郎, *電気化学*, **90**, 320 (2022). 8) J. H. Woo, J. E. Trevey, A. S. Cavanagh, Y. S. Choi, S. C. Kim, S. M. George, K. H. Oh, S.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1120 (2012). 9) N. Machida, J. Kashiwagi, M. Naito, T. Shigematsu, *Solid State Ion.*, **225**, 354 (2012). 10) W. D. Richards, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, G. Ceder, *Chem. Mater.*, **28**, 266 (2016). 11) J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takada, Y. Tateyama, *Chem. Mater.*, **26**, 4248 (2014). 12) Y. Tateyama, B. Gao, R. Jalem, J. Haruyama, *Curr. Opin. Electrochem.*, **17**, 149 (2019). 13) R. Nakayama, K. Nishio, D. Imazeki, N. Nakamura, R. Shimizu, T. Hitosugi, *Nano Lett.*, **21**, 5572 (2021). 14) K. Tanaka, Y. Tago, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Nishio, T. Hitosugi, M. Moriya, *Nano Lett.*, **20**, 8200 (2020).