

電解質・電極界面のイオン伝導性定量評価

イオン伝導経路を規定した 電解質・電極界面のイオン伝導性定量評価

白木 将

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 講師

春田 正和

同志社大学 理工学部 准教授

一杉 太郎

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 准教授

(株)技術情報協会

LiB の高容量・高耐久化のための電極-電解液(質)の界面制御技術と解析・評価法

第4節 イオン伝導経路を規定した電解質・電極界面のイオン伝導性定量評価

はじめに

全固体リチウム電池は次世代蓄電池としての応用が期待されているが、その実用化に向けて様々な課題がある。その一つが電解質と電極界面における大きな界面抵抗であり、界面抵抗低減に向けた活発な研究が展開されている。特に重要な研究として、電解質・電極界面へのバッファ層挿入による界面抵抗の低減が挙げられ¹⁻⁴⁾、最適なバッファ層材料の選択等、工学的な工夫が積み重ねられている。この界面抵抗の起源については、空間電荷層の影響、イオンのミキシング、別物質の生成といった提案があるが、いまだ決定的では無い¹²⁾。したがって、そのメカニズムの解明とともに、最適界面設計指針の構築が急務である。しかし、界面におけるイオン伝導機構の詳細や、界面抵抗低減のための指針はほとんど理解できていないのが現状である。

その理由として、これまで報告されている全固体リチウム電池研究の多くは、粒状の電池材料を混合したバルクタイプを対象としたものであり、電解質・電極界面の構造や面積、粒界密度などが規定されておらず、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。したがって、界面におけるイオン伝導性評価に向けて、これまでシリコン半導体技術で培われてきた応用物理学的見地での研究の展開が必須である。そこで本研究では、エピタキシャル薄膜技術を用いて、Liイオンの伝導経路を規定した全固体薄膜リチウム電池を作製し、界面のイオン伝導評価を行った。その結果、極めて低い界面抵抗を得ることに成功した。本稿ではそのあらましと、低抵抗界面作製のための指針について述べる。

1. 薄膜型リチウム電池の作製

界面におけるイオン伝導性を定量的に評価するための理想的な界面とは、

- (1) 接合面積，結晶構造，結晶方位など，“構造を規定した界面”
- (2) 大気暴露による水，二酸化炭素などの付着のない，“清浄な界面”

という二つの項目を満たすことが望ましい。これによりイオン伝導経路を規定し、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。

本研究では、この理想的な界面を得るため、エピタキシャル薄膜成長技術を活用して、正極活物質、固体電解質、負極活物質薄膜を積層した全固体薄膜リチウム電池を作製した。これら薄膜作製から物性評価までの一連のプロセスをすべて超高真空環境下で行ったという特徴がある。

図1は全固体薄膜電池の作製・評価装置の概略図である。パルスレーザー堆積法 (pulsed laser deposition, PLD)、スパッタリング法、真空蒸着法の成膜チャンバーに加え、マルチプローブを備えた電気化学特性評価チャンバーとX線光電子分光 (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) による元素分析・電子状態分析チャンバーから構成されている。すべてのチャンバーは 10^{-10} Torr 台の超高真空環境で接続されている。

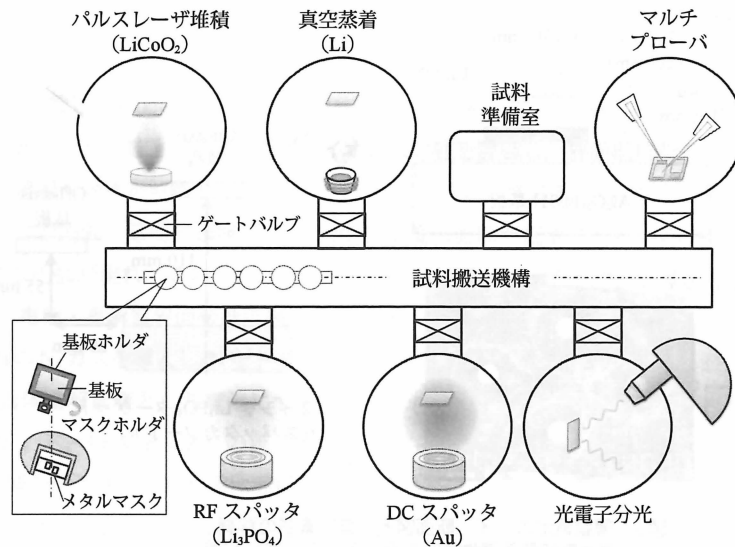


図1 全固体薄膜電池作製・評価装置

この実験装置を用いて作製した薄膜電池断面の概略図と素子の写真を図2に示す。基板には $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶を用い、集電体としてDCスパッタによりAu(100 nm)を成膜した。その後、正極活物質はc軸配向した $\text{LiCoO}_2(\text{LCO})$ 薄膜(100 nm)をPLDにより作製した。次に固体電解質として Li_3PO_4 、あるいは、 $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x(\text{LiPON})$ をRFスパッタにより成膜した。その際、スパッタターゲットと基板との位置関係をon-axisとoff-axis配置の二通りで作製して図2(ハ)、界面抵抗値を比較した。最後に、負極としてLi金属薄膜(600 nm)を真空加熱蒸着した。これらの薄膜作製の際に真空チャンバー内でメタルマスクを切り替え、電池素子を作製した。したがって、試料を一度も大気暴露することなく電池構造を作製できるため、理想的な清浄電極・電解質界面を得ることが可能である。

本研究では、RFスパッタにより成膜した Li_3PO_4 薄膜を固体電解質層としている。 Li_3PO_4 はNドープすることにより、イオン伝導性を向上させることができる。そこで、イオン伝導性のより高い $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x(\text{LiPON})$ 薄膜を作製し、界面抵抗を比較検討した。LiPONは、同じ Li_3PO_4 ターゲットを用いて、成膜時に N_2 ガスをチャンバー内に導入することにより作製することができる。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。一般に、図2(ハ)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の方が成膜レートが低い。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にくらべ、off-axis配置では界面に対するダメージが小さいと考えられる。以下、固体電解質 Li_3PO_4 とLiPONが界面抵抗に与える影響の比較、on-axisとoff-axis配置で作製された電極・電解質界面のイオン伝導評価について紹介する。

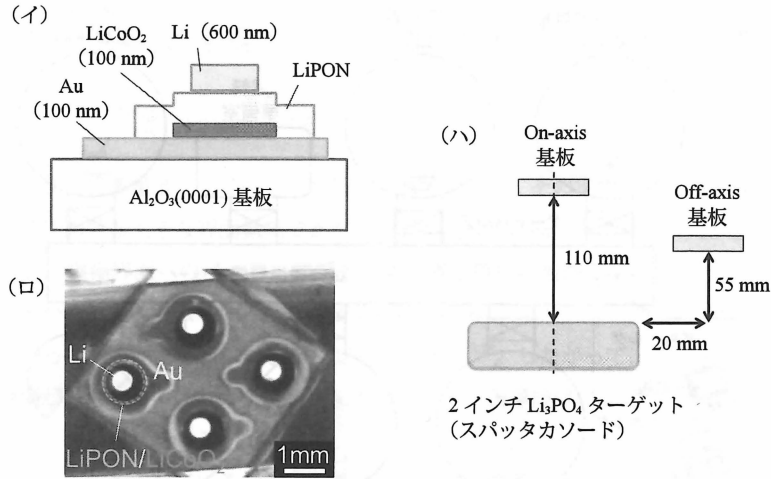


図2 薄膜電池の(イ)断面図と(ロ)素子の写真
(ハ) 固体電解質薄膜作製時のターゲット・基板配置

2. 薄膜電池電気化学評価

2.1 薄膜電池の電池特性

最初に、作製した薄膜電池素子の電池特性を紹介する(図3)。サイクリック・ボルタンメトリ(cyclic voltammetry, CV)測定では、3.9 V, 4.07 V, 4.17 VにてLCOへのLiイオンの挿入脱離を示す反応ピークが観察され、初期サイクルから3サイクル目までCV曲線がほぼ重なる。すなわち、反応電位、反応ピーク電流はほとんど変化せず、Liイオンの挿入脱離に伴う界面抵抗の増大などの劣化が起きないことが分かる。また、充放電試験では、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ている。このときの充放電容量は理論容量の76%、クーロン効率は97%であった。一般に、液体電解質を用いたLCOエピタキシャル薄膜では、充放電サイクルが進むにつれ反応電位が高電位側にシフトし、反応電流は徐々に減少する⁹⁾。それに比べ、固体電解質を用いた薄膜型電池は非常に安定に電池動作することが分かる。

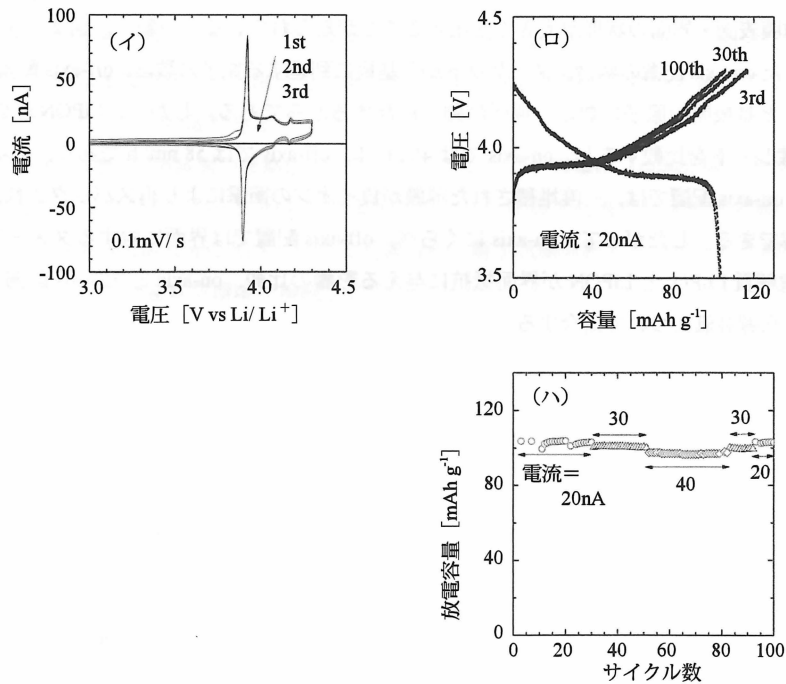


図3 全固体薄膜電池の電気化学評価

2.2 界面抵抗評価

2.2.1 On-axis 配置で作製した界面の抵抗評価

交流インピーダンス測定により電極・電解質界面のイオン伝導性を評価し、界面抵抗を求めた。図4(イ)に on-axis 配置で成膜した Li_3PO_4 薄膜を固体電解質とした電池の例を示す。Li に対する LCO の電位 (開放端電圧 V_{oc}) が 3.8 V のときは高周波領域で1つの円弧, 低周波領域でおよそ傾き 45 度の直線が観測される。 $V_{oc}=4.2$ V にすると, 低周波側の直線の代わりに小さな円弧が現れ, この小さな円弧の直径から界面におけるイオン伝導性を導くことができる。図4(イ)のプロットから, 電極・電解質界面の抵抗率は $200 \Omega\text{cm}^2$ であった。

次に, 成膜中に 0.5 Pa の N_2 ガスを導入し, N をドーブした LiPON 薄膜を固体電解質層とした電池について議論する図4(ロ)。 $V_{oc}=3.8$ V と 4.2 V の両方で観測される高周波領域の円弧は, Li_3PO_4 固体電解質の場合と比べ, その直径が小さい。これは固体電解質のイオン伝導性の向上に起因する。しかしながら, $V_{oc}=4.2$ V に現れる低周波領域の円弧は, 図4(イ)より大きく, 界面抵抗の大きさは $880 \Omega\text{cm}^2$ と増大した。したがって, **固体電解質側のイオン伝導性の向上が, 必ずしも電極・電解質界面の低抵抗化につながらないと結論できる**。前述したように, スパッタ法ではターゲット・基板間の配置関係により, 界面の状態が変化することが知られている。そこで, 次節では off-axis 配置で成膜した固体電解質の場合について述べる。

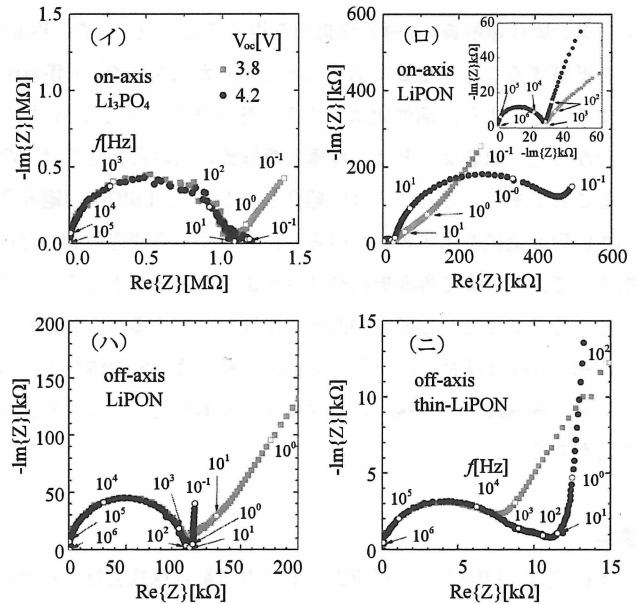


図4 全固体薄膜電池の交流インピーダンス測定

2.2.2 Off-axis 配置で作製した界面の抵抗評価

図4(ハ)は, off-axis 配置で成膜した LiPON 固体電解質薄膜 (膜厚 1500 nm) を用いた電池素子の交流インピーダンス測定の結果である。 $V_{oc}=4.2$ V において, 高周波側で円弧が1つ, 低周波側で傾きの大きい直線が観測される。 $V_{oc}=3.8$ V の高周波側でも 4.2 V の場合と同様の円弧が見られることから, この円弧は固体電解質薄膜の抵抗と帰属することができる。一方, 電極・電解質界面に起因する円弧が観測されないことから, 2つの可能性が考えられる。1つは電極・電解質界面抵抗の著しい減少により観測が難しくなること, もうひとつは電極・電解質界面抵抗の減少により, 反応の時定数が固体電解質バルク成分と近くなり分離が困難になることである。

そこで, 界面抵抗成分を観測するため, LiPON 固体電解質薄膜の膜厚を薄くした例 (膜厚 100 nm) を図4(ニ)に示す。

固体電解質薄膜を薄くすることにより, 図4(ハ)に比べて高周波領域の円弧が小さくなる。それに伴い, 固体電解質成分の時定数は, 図4(ハ)の 6.0×10^3 Hz から 2.5×10^4 Hz へと増大した。一方, 低周波領域では 3.0×10^2 Hz 付近に電極・電解質界面に起因する成分が現れる。一般に, 交流インピーダンス測定では, 2つの成分はそれらの時定数が2ケタ以上異なれば分離できる。等価回路を用いたフィッティングから得られた界面抵抗の大きさは $8.6 \Omega\text{cm}^2$ であり⁶⁾, 過去に報告されている値⁷⁾より1ケタ程度小さいものであった。これは, off-axis 配置にしたことにより, 界面のダメージが低減し, 界面抵抗が減少したと理解できる。

さらに, 界面抵抗の温度依存性 (図5) から, その活性化エネルギーが小さくなることがわかった。アレニウスプロットから見積もった界面抵抗に

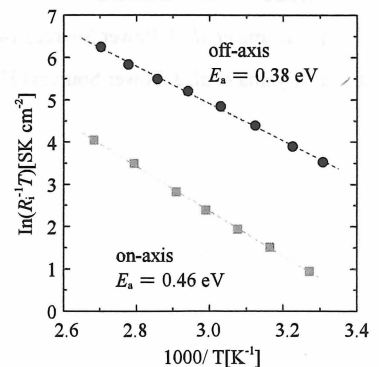


図5 界面抵抗の温度依存性

関する活性化エネルギーは on-axis で 0.46 V, off-axis で 0.38 V であり, off-axis の方が小さい値である。また, 液体電解質を利用した場合⁸⁾と比較しても, off-axis 配置での活性化エネルギーは半分程度と小さい。液体電解質を用いた場合, 界面近傍における Li イオンの脱溶媒和過程があるため, 活性化エネルギーが増大する。固体電解質を用いた場合, 脱溶媒和過程が存在しない分だけスムーズな電荷移動反応が進行すると考えられる。さらに, on-axis 配置の固体電解質薄膜作製では, 再スパッタによる界面へのダメージがあることを考慮すると, この原子衝突ダメージが活性化エネルギーの増大と有効なイオン伝導経路(頻度因子)の減少に影響していると推測される。

おわりに

清浄な固体電解質/電極界面を有し, かつ, イオン伝導経路を規定した全固体薄膜リチウム電池を作製した結果, 極めて低い固体電解質/電極界面抵抗を得ることに成功した。界面抵抗を低減するためには, 界面におけるスパッタダメージを低減することが重要であることが明らかになった。Off-axis 配置でスパッタ成膜を行い, 界面へのダメージを少なくすることにより, 活性化エネルギーを小さく, また Li イオンの電界移動に有効なイオン伝導経路を増大させることが分かった。重要なことは, 電極と電解質の組み合わせだけでなく, その作製プロセスにより界面の状態が大きく変化することであり, さらに, 今回紹介した LCO と LiPON の組み合わせでは, 液体電解質を用いた場合の界面抵抗よりも小さい界面抵抗を示す界面が得られ, いわゆる空間電荷層の存在は無視することができる点である。また, 実用化を目指す上で, どこまで界面抵抗や活性化エネルギーが小さくできるのかという目標を提示できたことは意義深いと考えている。そのあるなしで研究の進め方が変わってくるからである。

電極/電解質界面における高イオン伝導化は, 全固体リチウム電池実用化の鍵である。また, 固体イオニクスとしても非常に興味深い。今後, エピタキシャル薄膜を活用して界面の構造や電子状態を精密制御した研究がますます重要になるだろう。

謝辞

本研究は, FIRST プログラム, トヨタ自動車株式会社, 科学研究費補助金, ALCA の支援を受け行われた。また, 熊谷明哉博士, 鈴木竜氏, 高木由貴氏の協力により行われた。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) N. Ohta *et al.*, *Adv. Mater.*, 61(2006) 2226-2229
- 2) K. Takada, *Acta Mater.* 61(2013) 759-770
- 3) A. Sakuda *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 156(2009) A27-A32
- 4) 高田和典, *Electrochemistry* 79 (2011) 270.
- 5) S. Shiraki *et al.*, *J. Power Sources* 267 (2014) 881-887
- 6) M. Haruta *et al.*, submitted
- 7) Y. Iriyama *et al.*, *J. Power Sources* 146 (2005) 745-748
- 8) Y. Iriyama *et al.*, *J. Power Sources* 137(2004) 111-116