

解説

全固体電池の固体電解質 / 電極界面抵抗に 関わる研究の現状、課題、展望

東京工業大学 Nishio Kazunori Hitosugi Taro
西尾 和記*¹、一杉 太郎*²

物質理工学院応用化学系専攻

*1 特任助教 *2 教授

〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 E4-9

☎03-5734-3935

はじめに

安全性と耐久性に優れる全固体Li電池は、電気自動車やスマートグリッドなどの次世代型大型蓄電デバイスとして本命視され、活発な研究・開発が行われている。近年では、現行の有機溶媒系電解質のLiイオン伝導度(σ_{Li})を上回る硫化物系固体電解質($\sigma_{\text{Li}} > 10^2 \text{ Scm}^{-1}$)^{1), 2)}が開発されており、高速充放電可能な全固体Li電池の開発が期待できる。しかし、いかに高いイオン伝導性を有する固体電解質を利用しても、固体電解質と電極が形成する界面における抵抗(固体電解質/電極界面抵抗)が高くては全固体Li電池の高速充放電を実現することができない。したがって、界面抵抗が低く、かつ、大電流(大量のLiイオン)を流しても「堅牢な界面」の実現が、全固体Li電池開発において極めて重要である。

このような背景から、固体電解質/電極界面抵抗の起源を解明し、低抵抗界面を設計、作製する技術を確認することが喫緊の課題である。そのためには原子スケールで界面構造と電子状態を制御する実験技術に加え、理論構築とシミュレーション技術が必要である。

● 固体電解質/電極界面抵抗の起源

固体電解質/電極界面における抵抗の起源として主に空間電荷層³⁾と界面反応相^{4), 5)}が提案され

ている。しかし、それらが界面抵抗に対して及ぼす影響について、定量的な議論がなされていないのが実情である。その理由として、界面が埋もれており、電池動作時の固体電解質/電極界面における原子の動きを実験的に観察することが難しいことが挙げられる。また、シミュレーションや理論研究の観点からもさまざまな困難がある。たとえば、秒単位の時間スケール、また、nmからmmまでのスケールのシミュレーションが必要なこと、電池内で電位が空間依存していることなど、多数の壁がある。以上から、新たなアプローチで固体電解質/電極界面に迫ることが望まれている。

本稿ではそのような界面について、構造や界面特性にかかわる研究例を紹介する。特に、筆者らが行っている、薄膜作製技術を活用した固体電解質/電極界面作製と、その界面抵抗評価について紹介する。

● 固体電解質/電極界面の界面抵抗起源： ● 空間電荷層

最初に、「空間電荷層」に関する議論を紹介する。空間電荷層とは、二つの異なる物質が接触する界面に生じる電荷が集積、もしくは欠乏する領域のことを指している。これは半導体物理(固体物理)から発展してきた概念であり、界面近傍における電子と正孔の空間分布を論じる考え方である。それを固体電解質と電極(混合伝導体)の界面に適用

すると、固体電解質/電極界面において、Liイオンの濃度分布ができることと予測される。

これまで空間電荷層の厚みやLi濃度分布を明らかにする研究が多数行われてきたが、研究者間でいまだコンセンサスは得られていない。たとえば、透過型電子顕微鏡(位相シフト電子線ホログラフイーと位置分解電子エネルギー損失分光法)⁶⁾、あるいは、走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡⁷⁾で電池の断面を調べ、電位分布から空間電荷層を探る試みがある。

この空間電荷層により高抵抗となっている固体電解質/電極界面に対して、その界面にnmオーダーの厚みを有する極薄酸化膜(ナノ層)を導入すると、界面抵抗が低減し、電池性能が改善することが広く知られている^{8), 9)}。たとえば、硫化物系固体電解質と4V級以上の起電力を有する正極材料である¹⁰⁾。しかし、そのナノ層がLiを含まず、イオン伝導性が低い Al_2O_3 や ZrO_2 などでも効果があり、空間電荷層の解消というだけでは説明できない。

シミュレーションの観点では、硫化物系固体電解質/電極界面における空間電荷層の存在や、酸化ナノ層導入による空間電荷層発達の抑制に関して報告がある¹¹⁾。たとえば、 LiCoO_2 正極と Li_3PS_4 硫化物固体電解質界面に対するシミュレーションでは、Liイオン電位の著しく低いサイトが電解質側に存在し、これがLiイオン欠乏層(空間電荷層)形成を引き起こすとされている。その界面に LiNbO_3 酸化物緩衝層を導入した界面の原子構造では、Liイオン電位の低いサイトはなくなり空間電荷層の成長が抑制される。また、固体電解質内において μm オーダーの厚みの空間電荷層が存在すると予測する研究もある^{12), 13)}。今後、さまざまな物質を組み合わせた界面について、研究を進めて行く必要がある。

- 固体電解質/電極界面の界面抵抗起源：
- 界面反応相

次に、もう一つの説である「界面反応相」についての研究を紹介する。電池作製プロセスの最中に、固体電解質と電極が反応し、界面において異相を作ってしまう場合がある。これが界面反応相であ

り、界面抵抗の起源となることが考えられる。それを実際に、断面透過型電子顕微鏡で観察したという報告がある⁴⁾。そして、界面近傍の構成元素をエネルギー分散型X線分光法によって調べた結果、Coが固体電解質側へ100 nm近くも拡散していることを明らかにしている。つまり、界面近傍で化学反応が起きていると理解できる。この界面に Li_2SiO_3 酸化物固体電解質ナノ層を導入すると、Co拡散の抑制ができることも報告されており、挿入することで界面抵抗が約170 k Ω から約60 k Ω と減少する。また、計算からも界面で反応相ができることが予想されている¹⁴⁾。

この界面反応相の生成は、固体電解質の電位窓の大きさとも関連しており、室温であったとしても、固体電解質と電極が接すると自発的に反応が起きる。また、電池製造プロセス中に昇温するならば、反応を促進してしまうことも考えられる。したがって、緻密な界面設計が必要である。以下に記すように、筆者らもこの界面反応相が固体電解質/電極界面抵抗を増加させる要因であると考えている。

- 理想モデル電極を活用した固体電解質/
- 電極界面抵抗の定量研究

以上で述べてきたような界面について深く理解するため、筆者らは薄膜作製技術を活用している。従来の研究では実用化を見据え、図1(a)に示すようなバルク型全固体電池で主に研究が展開されてきた。これは粒状の電池材料から構成されているため、固体電解質/電極界面におけるLiイオン伝導経路は極めて複雑なものとなる。

これに対し、筆者らは、界面研究のために薄膜型全固体Li電池に着目した。各電池材料を積層するだけで構成できる薄膜型電池の場合、固体電解質/電極界面の原子配列、接合面積、結晶配向などを規定することが可能である[図1(b)]。そして、結晶の向きを制御することが可能な、エピタキシャル薄膜作製技術を活用することにより[図1(c)]、界面におけるLiイオン伝導経路を原子レベルで規定することができる。これにより、定量的な研究に適した界面を作製することができる。

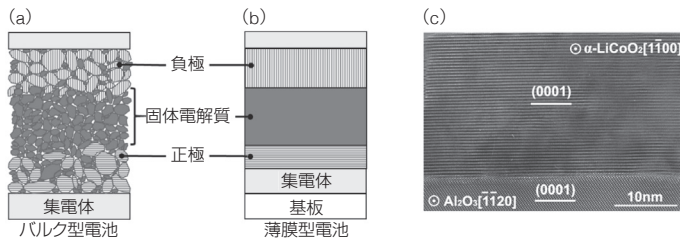


図1 全固体Li電池の模式図: (a) バルク型電池、(b) 薄膜型電池、(c) Al_2O_3 (0001) 単結晶基板上の LiCoO_2 (0001) エピタキシャル薄膜の透過型電子顕微鏡画像。この物質は層状物質のため、きれいな層構造が観察されている。

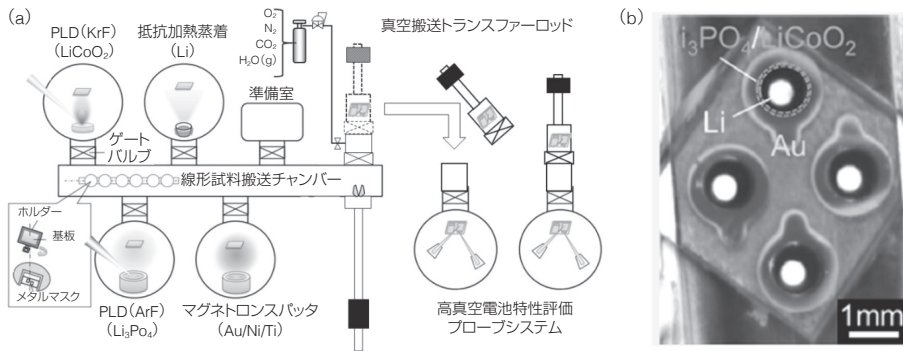


図2 (a) 薄膜型全固体Li電池作製・評価装置の模式図。一度も大気に曝露することなく全真空プロセスで電池素子を作ることが可能である。(b) 薄膜電池素子を上から撮影した写真。

さらに、電池素子を真空中で作製することにより、大気曝露による吸着物質の影響が無い界面を構築することができる。筆者らは一度も大気曝露せずに電池作製が可能な、薄膜型全固体電池作製・評価装置を構築した[図2(a,b)]。本システムは、パルスレーザー堆積法(PLD法)、スパッタリング法、真空蒸着法による各製膜チャンバーを、高真空下で試料搬送するためのトロコシステムチャンバーで接続している。電池特性評価には、プローバーを備えた電気化学評価用真空チャンバーを構築した。大気曝露することなくこのチャンバーに試料搬送することにより、清浄な固体電解質/電極界面を評価することが可能である¹⁵⁾。このように制御された界面を用意することにより、固体電解質/電極界面におけるLiイオン伝導現象を、様々な測定技術を活用して捉えることが可能になる。

- 固体電解質/電極界面抵抗の起源:
- 原子配列の乱れ

図3(a)に示す薄膜電池素子の界面抵抗について評価した結果を紹介する。 Li_3PO_4 固体電解質はPLD法(ArFエキシマレーザー)により LiCoO_2 (0001) 薄膜上に堆積した[図4(b)]。 Li_3PO_4 薄膜堆積時のエキシマレーザーの発振周波数を変えて作製すると $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$ 界面抵抗に違いが現れた。 LiCoO_2 薄膜電池素子を4.2 V vs. Li/Li^+ まで充電し電気化学インピーダンス測定を行ったところ、5 Hzの発振周波数で作製した場合の界面抵抗は $5.5 \Omega \text{cm}^2$ を示し[図3(c)]、20 Hzの場合で固体電解質/電極界面抵抗は $180 \Omega \text{cm}^2$ とおよそ33倍高い値を示した[図3(d)]。

この界面抵抗の差は何に起因しているのだろうか。両試料について、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¹⁶⁾により界面構造の違いを調べた。図4(a)