



全固体リチウム電池の 界面抵抗が発生する起源を解明

全固体リチウム電池は、電気自動車や定置用途の大型蓄電池として期待され、高性能化に向けた研究・開発が進められている。特に、高速充電を実現するために、硫化物固体電解質と電極材料間の高い界面抵抗の低減が急務である。しかし、この高い界面抵抗の起源について、これまで定量的な研究は皆無であった。

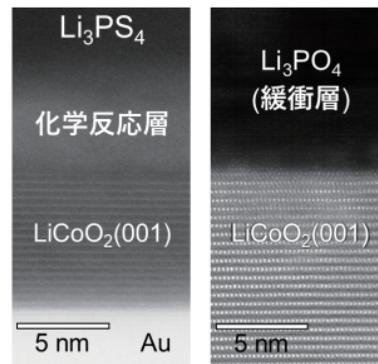
研究グループでは、試料を一度も大気に曝露しないプロセスを採用し、不純物が極めて少ない清浄な界面を有する理想的な薄膜型全固体リチウム電池を作製した。薄膜型全固体電池は電池材料を積層した構造のため、反応面積を規定でき、界面抵抗を定量的に評価することができる。さらに、電極薄膜にはエピタキシャル薄膜作製技術を応用し、固体電解質と電極の界面におけるLiイオン伝導経路を原子レベルで規定した。

本研究では、硫化物固体電解質にLi₃PS₄薄

膜、電極にLiCoO₂(001)エピタキシャル薄膜を用いて薄膜型全固体電池を作製した。その結果、作製した電池は動作しなかった。しかし、Li₃PS₄とLiCoO₂の界面に厚み10 nm程度のLi₃PO₄固体電解質を緩衝層として導入したところ、電池動作に成功した。電池内部抵抗を評価すると、緩衝層の導入によってLi₃PS₄とLiCoO₂間の界面抵抗が導入前の1/2,800に低減し、これが電池動作の改善につながったことが分かった。具体的には、3.5×10⁴ Ω cm²から12.6 Ω cm²に界面抵抗が低減した。

透過型電子顕微鏡での観察では、Li₃PS₄とLiCoO₂の界面で、固体電解質の構成元素の一つである硫黄がLiCoO₂電極へ拡散していた。さらに、LiCoO₂表面近傍での構造の変化が見られ、化学反応層が形成されていた。対照的に、Li₃PO₄緩衝層を導入した界面では、硫黄の拡散やコバルトの酸化状態の変化が見られず、LiCoO₂(001)表面が原子レベルで堅持されている様子が明らかになった。これらの結果から、高界面抵抗は、固体電解質と電極間に形成された化学反応層に起因しており、緩衝層はその化学反応層の形成を抑制していることが示された。本研究の成果は、ACS Applied Materials and Interfaces誌に掲載さ

れた (DOI:10.1021/acsami.2c05896)。



東京大学 大学院理学研究科 化学専攻
教授 一杉 太郎

連絡先：〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

E-mail: hitosugi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

URL: <https://solid-state-chemistry.jp/>

東京工業大学 物質理工学院

特任准教授 西尾 和記

連絡先：〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

E-mail: nishio.k.ag@m.titech.ac.jp

[2022年9月15日]