科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 元 年 6 月 5 日現在

機関番号: 32407

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2016~2018 課題番号: 16H03864

研究課題名(和文)薄膜型全固体リチウム電池におけるイオン伝導特性

研究課題名(英文) Ion Conductivity in AII-Solid-State Thin-Film Lithium Batteries

研究代表者

白木 将(Shiraki, Susumu)

日本工業大学・基幹工学部・教授

研究者番号:80342799

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文):全固体電池は、その高いエネルギー密度と安全性により、次世代の蓄電デバイスと期待されている。しかしながら、固体電解質と電極界面における高い界面抵抗が実用化への障壁となっている。本研究では、薄膜型の全固体電池を作製し、極めて低い界面抵抗を得ることに成功した。また、放射光を用いた表面X線回折によりその界面構造を調べ、高抵抗界面では結晶の周期性が乱れているのに対して、一方の低抵抗界面では電極表面が平坦かつ規則的に原子が配列をしていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義 今回の成果により、全固体電池を実用化するための道筋が見えてきました。高出力型全固体電池における界面抵抗の低減や高速充放電の実証は、全固体リチウム電池の実用化の鍵であり、実用化を目指す上で、大きな一歩です。今回の研究で得られた知見が全固体電池の作製プロセスの改良に活用され、高性能全固体電池の開発につながることが期待されます。

研究成果の概要(英文): All-solid-state Li batteries show great promise as a next-generation energy-storage devices because of their high energy density and good safety. However, practical applications of such batteries are hampered by the high resistance at their solid electrolyte/electrode interfaces. In this study, we fabricatetd all-solid-state thin-film batteries, and achieved an extremely low electrolyte/electrode interface resistance. Using synchrotron surface X-ray diffraction, we found the low-resistance interface exhibited a flat and well-ordered atomic arrangement at the electrode surface, whereas the high resistance interface showed a disordered interface.

研究分野: 表面・界面科学

キーワード: 界面 表面 薄膜 全固体電池

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全固体リチウム電池は、高いエネルギー密度、出力、安全性を兼ね備えた次世代の高性能蓄電池として期待され、活発な研究が行われている。しかし、全固体リチウム電池では電極/固体電解質界面における抵抗(界面抵抗)が大きいため、イオン移動が律速され高速な充放電ができないという問題がある。界面抵抗の起源については、空間電荷層の影響、空隙、イオンミキシング、別物質の生成などが提案されているが、いまだ決定的ではなく、界面抵抗低減のための指針が得られていない。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であり、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。電極/電解質界面におけるイオン伝導については解明されていないことが多く、その理解に適した界面の形成が必要である。そこで本研究では、正極活物質、固体電解質、負極活物質が積層された薄膜電池に着目した(図 1)。電池反応を微視的視点から明らかにして高性能全固体電池の実用化へ貢献するのが本研究の大きな研究目標である。

2. 研究の目的

本研究では、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ などの高電位正極材料を用いて全固体薄膜電池を作製し、その電解質/電極界面におけるイオン伝導性を定量的に評価して、界面抵抗低減、高いサイクル特性、高出力を実現するための開発設計指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の特徴は、エピタキシャル薄膜を積層し全固体薄膜電池を作製する点である。エピタキシャル薄膜の積層により形成された界面は、接合面積、結晶構造、配向方向などの構造が規

定され、イオン伝導性を定量的に評価できる利点がある。また、界面の形成時に生じる大気暴露によるコンタ電材料との反応層、界面の結晶構造の人の人で、以上を踏まえ、本研究で重要を制を力を対した。以上を踏まえ、本研究で全事でで作製された理想的な界面を対した。このような理想的な界面を対した。このような理想的な界面を対した理想的な界面を対した理想がな界面を対した理想がない。即ちの大変により、が、大変では異ないでは、ないのような理想がない。このような理想がないが、関連を用いることにより、が、大変に対しては、対象を明らかにする。

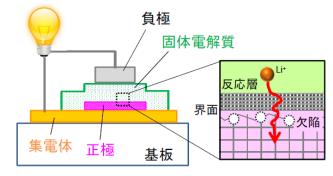


図1. 薄膜電池の模式図

電解質と電極の接触界面に形成される反応層、空間電 荷層、欠陥、空隙がリチウムイオン移動の妨げとなり 高い界面抵抗が発生する

4. 研究成果

(1) 固体電解質/電極界面の構造解析

パルスレーザー堆積法 (PLD) を用いて正極活物質 LiCoO_2 (以下、LCO) のエピタキシャル薄膜を作製し、さらには固体電解質 Li_3PO_4 (以下、LPO) ならびに負極 Li の薄膜を積層して薄膜型の全固体電池を作製し、その電気化学評価を行った。

LPO の成膜では、PLD レーザーの繰り返し周波数を 5~Hz と 20~Hz の 2 通りで作製して界面抵抗値を比較した。その結果、繰り返し周波数 5~Hz で成膜した LPO を有する薄膜型電池では、安定な充放電反応が観測されるとともに、交流インピーダンス測定により、極めて低い電

解質・電極界面抵抗を得ることに成功した。 一方、LPO 成膜時のレーザー繰り返し周波 数を変化させると、界面抵抗が変化し、20 Hz で成膜した場合の界面抵抗は、5 Hz の 場合に比べて大幅に増大した。

次に、X線結晶トランケーションロッド (CTR) 散乱測定により、低抵抗界面と高 抵抗界面の界面構造の違いを調べた(図2)。 その結果、固体内部では、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 を有することが分かった。一方、LCO LPO の界面に着目すると固体内部とは異 なる描像が得られた。界面近傍の電子密度 プロファイルを比較すると、低抵抗試料で は、Co原子層の鋭いピークの両側にO原 子層に相当するピークが観測されるのに 対して、高抵抗試料における界面近傍のピ

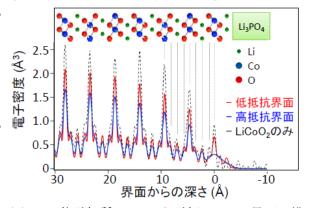


図2:固体電解質 Li₃PO₄ と電極 LiCoO₂ 界面の構造解析(電子密度分布)。高抵抗界面では、低抵抗界面に比べて電子密度分布がブロードで、原子配置が乱れている。

ークはブロードであり、低抵抗試料と高抵抗試料で大きな違いがみられた。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、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明らかとなった。

(2) 高電位正極材料用いた薄膜型全固体電池の作製と評価

PLD を用いて 5V 級正極活物質 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (以下、LNMO) のエピタキシャル薄膜を作製し、さらには固体電解質 LPO ならびに負極 Li の薄膜を積層して薄膜型の全固体電池を作製し、その電気化学評価を行った。その結果、サイクリックボルタンメトリー、充放電測定により、Ni の 2 価 \leftrightarrow 3 価、3 価 \leftrightarrow 4 価の酸化還元反応ピークを観測し、100 サイクルまで容量劣化することなく充放電反応が正しく行われることを確認した。薄膜電池の良好な電池動作を確認した後、交流インピーダンス測定を行い、LPO/LNMO 界面抵抗の定量評価を行った。その結果、反応電位における LPO/LNMO 界面抵抗はおよそ 5 Ω cm² であり、これまでに報告されている液体電解質を用いたときの電解質/電極界面抵抗を下回ることが分かった。

つづいて、低抵抗界面を有する 薄膜電池を用いて高速充放電試 験を行った(図 3)。1C、10C、 100C での放電容量に大きな変化 は見られず、また 1000C で 1C のときの 70%、3600C で 50%の 放電容量を得ることができた。さらに 3600C で 100 サイクルの充 放電を繰り返しても、充電および 放電の容量変化はまったく観測 されなかった。電極/電解質界面 の界面抵抗を低減することに実 現可能であることを実証するこ とができた。

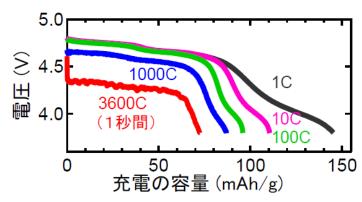


図 3:5V 級正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いた薄膜型全固体電池の高速充放電曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 19 件)

- (1) 河底秀幸、 $\underline{\text{白木将}}$ 、一杉太郎、"Li($Ni_{0.5}Mn_{1.5}$)O₄ 全固体薄膜電池における超高速充放電特性"、車載テクノロジー 6 (2019) 26. (査読無)
- (2) <u>S. Shiraki</u>, T. Shirasawa, T. Suzuki, H. Kawasoko, R. Shimizu, T. Hitosugi, Atomically Well-Ordered Structure at Solid Electrolyte and Electrode Interface Reduces the Interfacial Resistance, ACS Applied Materials & Interfaces 10 (2018) 41732. (查読有) DOI: 10.1021/acsami.8b08926
- (3) H. Kawasoko, <u>S. Shiraki</u>, T. Suzuki, R. Shimizu, T. Hitosugi, Extremely low resistance of Li_3PO_4 electrolyte/Li($Ni_{0.5}Mn_{1.5}$) O_4 electrode interfaces, ACS Applied Materials & Interfaces, 10 (2018) 27498. (査読有)

DOI: 10.1021/acsami.8b08506

(4) R. M. L. McFadden, A. Chatzichristos, M. H. Dehn, D. Fujimoto, H. Funakubo, A. Gottberg, T. Hitosugi, V. L. Karner, R. F. Kiefl, M. Kurokawa, J. Lassen, C. D. Philip Levy, R. Li, G. D. Morris, M. R. Pearson, <u>S. Shiraki</u>, M. Stachura, J. Sugiyama, D. M. Szunyogh, W. A. MacFarlane, On the Use of ³¹Mg for β-Detected NMR Studies of Solids, JPS Conference Proceedings, Proceedings of the 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (μSR2017), 21 (2018) 011407. (査読有)

DOI: 10.7566/JPSCP.21.011047

(5) J. Sugiyama, I. Umegaki, <u>S. Shiraki</u>, T. Hitosugi, R. M. L. McFadden, D. Wang, V. Karner, G. D. Morris, W. A. MacFarlane, R. F. Kiefl, Challenge for Detecting the Interface between Electrode and Electrolyte with β-NMR, JPS Conference Proceedings, Proceedings of the 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (μ SR2017), 21 (2018) 011021. (查読有)

DOI: 10.7566/JPSCP.21.011021

(6) M. Månsson, O.K. Forslund, H. Nozaki, I. Umegaki, <u>S. Shiraki</u>, T. Hitosugi, T. Prokscha, Z. Salman, A. Suter, Y. Sassa, J. Sugiyama, LE-μ+SR Study of Superconductivity in the Thin Film Battery Material LiTi₂O₄, JPS Conference Proceedings, Proceedings of the 14th

International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (µSR2017), 21 (2018) 011025. (査読有)

DOI: 10.7566/JPSCP.21.011025

(7) J. Sugiyama, H. Nozaki, I. Umegaki, K. Mukai, S. Cottrell, <u>S. Shiraki</u>, T. Hitosugi, Y. Sassa, A. Suter, Z. Salman, T. Prokscha, M. Mansson, Li-diffusion in spinel Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O₄ powder and film studied with μ +SR, JPS Conference Proceedings, Proceedings of the 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (μ SR2017), 21 (2018) 011015. (査読有)

DOI: 10.7566/JPSCP.21.011015

(8) J. Sugiyama, I. Umegaki, T. Uyama, R. M. L. McFadden, <u>S. Shiraki</u>, T. Hitosugi, Z. Salman, H. Saadaoui, G. D. Morris, W. A. MacFarlane, R. F. Kiefl, Lithium diffusion in spinel Li₄Ti₅O₁₂ and LiTi₂O₄ films detected with ⁸Li β-NMR, Physical Review B 96 (2017) 094402. (査読有)

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.094402

(9) Y. Okada, Y. Ando, R. Shimizu, E. Minamitani, <u>S. Shiraki</u>, S. Watanabe, T. Hitosugi, Scanning tunnelling spectroscopy of superconductivity on surfaces of LiTi₂O₄(111) thin films, Nature Communications 8 (2017) 15975. (査読有)

DOI: 10.1038/ncomms15975

- (10) I. Sugiyama, R. Shimizu, T. Suzuki, K. Yamamoto, H. Kawasoko, <u>S. Shiraki</u>, T. Hitosugi, A Nonvolatile Memory Device with Very Low Power Consumption Based on the Switching of a Standard Electrode Potential, APL Materials 5 (2017) 046105. (查読有) DOI: 10.1063/1.4980031
- (11) H. Kawasoko, R. Shimizu, Y. Takagi, K. Yamamoto, I. Sugiyama, <u>S. Shiraki</u>, T. Hitosugi, Self-assembly of very-low height/width aspect-ratio Li₃Ni₂NbO₆ nanodisks embedded in Li₃NbO₄ epitaxial films, Thin Solid Films 621 (2017) 202. (查読有) DOI: 10.1016/j.tsf.2016.12.006
- (12) <u>S. Shiraki</u>, H. Oki, T. Hitosugi, Li diffusion in (110)-oriented LiCoO₂ thin films grown on Au and Pt (110) substrates, Surface and Interface Analysis 48 (2016) 1240. (査読有) DOI: 10.1002/sia.6108
- (13) M. Haruta, <u>S. Shiraki</u>, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi, Preparation and in-situ characterization of well-defined solid electrolyte/electrode interfaces in thin-film lithium batteries, Solid State Ionics 285 (2016) 118. (查読有)

DOI: 10.1016/j.ssi.2015.06.007

(14) <u>S. Shiraki</u>, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Suzuki, M. Haruta, Y. Sato, Y. Ikuhara, T. Hitosugi, Orientation control of LiCoO₂ epitaxial thin films on metal substrates, Thin Solid Films 600 (2016) 175. (查読有)

DOI: 10.1016/j.tsf.2016.01.032

[学会発表] (計 40 件)

- (1) <u>白木将</u>、"全固体電池実用化に向けた大学での取組み"、とちぎ環境産業振興協議会・環境 負荷低減技術研究部会、栃木県庁北別館(宇都宮市)、2月28日、(2019)
- (2) <u>白木将</u>、"酸化物薄膜を利用した全固体電池の電極/電解質界面研究"、第3回全固体電池研究開発に関する研究会、理化学研究所(埼玉県和光市)、1月9-10日(2019)
- (3) <u>白木将</u>、"薄膜型全固体電池の作製とその in-situ 電気化学特性評価"、2018 年日本表面真空学会学術講演会、神戸国際会議場(神戸市)、11 月 19-21 日(2018)
- (4) 一杉太郎、<u>白木将</u>、"高出力全固体電池に向けた界面制御の基礎と研究最前線〜全固体電池の動作を電気化学と半導体物理の両面から理解する〜"、CMC リサーチセミナー、ちよだプラットフォームスクウェア(東京)、11 月 14 日(2018)
- (5) <u>S. Shiraki</u>, "Fabrication and In-Situ Characterization of All-Solid-State Thin-Film Batteries", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces

- (6) <u>白木将</u>、"真空プロセスによる全固体電池の界面作製とその評価"、全固体電池セミナー「全 固体電池における固体電解質と電極の界面設計、分析」、情報技術協会(東京)、9月 28日 (2018)
- (7) <u>白木将</u>、"全固体薄膜電池作製・in-situ 評価装置の構築"、第 79 回応用物理学会秋季学術 講演会、名古屋国際会議場(名古屋市)、9 月 18-21 日 (2018)
- (8) <u>S. Shiraki</u>, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi、"Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ and LiTi₂O₄ Epitaxial Thin Films"、2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018)、東京大学(東京)、9月 18-21日(2018)
- (9) <u>白木将</u>、"真空・薄膜技術を活用した全固体リチウム電池研究"、表面技術協会・表面技術 とものづくり研究部会例会、日本工業大学(埼玉)、8月30日(2018)
- (10) <u>白木将</u>、"全固体電池の電解質/電極界面制御とイオン電導特性"、CMC リサーチセミナー、ちよだプラットフォームスクウェア(東京)、8月23日 (2018)
- (11) <u>S. Shiraki</u>、"Fabrication and in-situ characterization of well-defined solid electrolyte/electrode interfaces in thin-film lithium batteries"、The 3rd International Symposium on "Recent Trends in the Elucidation and Function Discovery of Next Generation Functional Materials of Surface/Interface Properties"、大阪大学(大阪)、6月 18-20 日(2018)
- (12) <u>白木将</u>、"薄膜型全固体電池作製・in-situ 評価装置の構築"、平成 30 年度日本表面真空学会 九州支部学術講演会(九州表面・真空研究会 2018)、九州工業大学(北九州市)、6 月 9 日 (2018)
- (13) <u>白木将</u>、"酸化物薄膜を利用した全固体電池の固固界面研究"、日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会・第 88 回研究会、産業技術総合研究所・臨海副都心センター(東京)、4月13日(2018)
- (14) <u>白木将</u>、"表面吸着した磁性分子のスピン状態"、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会・第 171 回研究会、東京理科大学森戸記念館(東京)、2 月 22-23 日 (2018)
- (15) <u>白木将</u>、"薄膜型全固体電池の作製と電解質/電極界面におけるイオン伝導特性"、全固体 電池セミナー「全固体電池における電極複合体の作製プロセスと電池性能」、情報技術協会(東京)、1月25日(2018)
- (16) <u>S. Shiraki</u>, "Magnetism of magnetic molecules adsorbed on metal surfaces"、11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (ALC'17)、Aqua Kauai Beach Resort(Hawaii, USA)、12 月 3-8 日(2017)
- (17) <u>S. Shiraki</u>, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi, "Electrochemical Properties of Li $_4$ Ti $_5$ O $_{12}$ and LiTi $_2$ O $_4$ epitaxial thin films synthesized with pulsed laser deposition", 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (ALC'17), Aqua Kauai Beach Resort (Hawaii, USA), 12 β 3-8 β (2017)
- (18) <u>S. Shiraki</u>, H. Kawasoko, T. Suzuki, R. Shimizu, T. Hitosugi、"Very-Low Solid-Electrolyte/Electrode Interface Resistance in Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₄-Based Thin-Film Battery"、The 5th Ito International Research Conference, November 20-23, 2017、東京大学(東京)、11 月 20-23 日(2017)
- (19) 白木将、河底秀幸、鈴木竜、清水亮太、一杉太郎、"5V 級正極 LiNi $_{0.5}$ Mn $_{1.5}O_4$ と固体電解質 Li $_3PO_4$ が形成する超低抵抗界面"、第 58 回電池討論会、福岡国際会議場(福岡)、11 月 14-16 日(2017)
- (20) 白木将、河底秀幸、鈴木竜、清水亮太、一杉太郎、"5V 級正極 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ と固体電解質 Li_3PO_4 界面におけるイオン伝導特性"、平成 29 年度九州表面・真空研究会 2017(第 22 回九州薄膜表面研究会)、佐賀大学(佐賀)、6月24日(2017)
- (21) <u>白木将</u>、"5V級正極LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄を用いた全固体薄膜電池の作製とその高速充放電特性"、第6回酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会、九州大学(福岡)、6月16-17日(2017)

- (22) <u>白木将</u>、"全固体リチウム電池の電解質/電極界面におけるイオン伝導特性"、全固体電池 セミナー「全固体電池の高出力化と電極/電解質界面の低抵抗化技術」、情報技術協会(東京)、 3月13日(2017)
- (23) <u>白木将</u>、"薄膜型全固体リチウム電池の作製と表面界面研究"、表面技術協会第 135 回講演大会、東洋大学(川越)、3月 9-10 日 (2017)
- (24) <u>S. Shiraki</u>、"Ion conductivity at solid-electrolyte/electrode interface in all-solid-state Li batteries"、The 2nd international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices"、大阪大学(大阪)、1月 17-19 日(2017)
- (25) <u>白木将</u>、白澤徹郎、鈴木竜、河底秀幸、清水亮太、一杉太郎、"固体電解質/電極界面の界面抵抗発生起源の解明"、第42回固体イオニクス討論会、名古屋国際会議場、12月5-7日(2016)
- (26) S. Shiraki, H. Kawasoko, T. Suzuki, R. Shimizu, T. Hitosugi、"Very-low solid-electrolyte/electrode interface resistance in Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₄-based thin-film lithium battery"、Prime2016、ハワイコンベンションセンター(Hawaii, USA)、10 月 2-7 日(2016)
- (27) <u>白木将</u>、白澤徹郎、鈴木竜、河底秀幸、清水亮太、一杉太郎、"固体電解質/電極界面の界面抵抗発生起源の解明"、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ (新潟)、9 月 13-16日 (2016)
- (28) <u>白木将</u>、鈴木竜、河底秀幸、清水亮太、白澤徹郎、一杉太郎、"PLD で成膜した Li_3PO_4 固体電解質/ Li_2CoO_2 電極界面のイオン伝導"、 平成 28 年度九州表面・真空研究会 2016(第 21 回九州薄膜表面研究会)、九州大学(福岡)、6 月 11 日(2016)
- (29) <u>白木将</u>、鈴木竜、河底秀幸、一杉太郎、"PLD で成膜した Li_3PO_4 固体電解質/ Li_2CoO_2 電極界面のイオン伝導"、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 164 回研究会、堀場製作所(東京)、5 月 24-25 日(2016)

[図書] (計 2 件)

- (1) <u>白木将</u>、一杉太郎、「全固体電池の基礎理論と開発最前線」(シーエムシー・リサーチ)、83-105、(2018)
- (2) <u>白木将</u>、白澤徹郎、河底秀幸、一杉太郎、「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」(情報技術協会)、357-361、(2017)

「その他」

ホームページ、プレスリリース等

- (1) 日本工業大学・固体電気化学研究室 http://enjoy1.bb-east.ne.jp/~shiraki/
- (2) 高出力な全固体電池で超高速充放電を実現・全固体電池の実用化に向けて大きな一歩 https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotechpr20180806_hitosugi_4.pdf
- (3) 全固体電池実現のネックを解明—界面抵抗低減の指針を確立し実用化の道拓く https://www.titech.ac.jp/news/pdf/TokyoTechPR20181122_Hitosugi_ngii0jzb.pdf
- 6. 研究組織
- (1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。