



Tokyo Tech



東京大学 大学院
理学系研究科・理学部
SCHOOL OF SCIENCE, THE UNIVERSITY OF TOKYO

Press Release

2022 年 7 月 22 日

東京工業大学

東京大学大学院理学系研究科

全固体リチウム電池の界面抵抗が発生する起源を解明

－界面抵抗を 1/2,800 に低減、
全固体電池のさらなる高性能化に貢献－

【要点】

- 硫化物固体電解質と電極材料間における高い界面抵抗の起源が、化学反応層であることを解明
- 厚み 10 nm 程度の固体電解質を界面に導入し、化学反応層の形成を抑制することにより、界面抵抗を 1/2,800 に低減することに成功
- 高速充電や安定な電池動作など、全固体リチウム電池のさらなる高性能化に貢献

【概要】

東京工業大学 物質理工学院の西尾和記特任准教授と今関大輔大学院生（研究当時）、東京大学 大学院理学系研究科の一杉太郎教授（東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 特任教授を兼務）らは、**全固体リチウム電池**（用語 1）の**硫化物固体電解質**（用語 2）と電極材料間における高い**界面抵抗**（用語 3）が、化学反応層形成によるものであることを明らかにした。さらに、界面への**緩衝層**（用語 4）の導入によってこの化学反応層形成を抑制し、界面抵抗を 1/2,800 に低減し、安定的な電池動作を実証した。

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はこれまで不明だった。

本研究では、 Li_3PS_4 固体電解質と LiCoO_2 電極材料が接して界面を形成すると、 LiCoO_2 電極表面から約 10 nm 深さまでの構造変化や硫黄の拡散が生じることが分かった。これが化学反応層であり、それが界面に存在すると、極めて高い界面抵抗が生じ、電池動作しなかった。しかし、この界面へ緩衝層（ Li_3PO_4 薄膜）を導入すると、化学反応層の生成を抑制し、原子レベルで秩序だった界面の構造が維持できた。これが低い界面抵抗の実現につながり、安定した充放電が可能となった。また、硫化物固体電解質と電極材料間の界面について、界面抵抗の定量評価に初めて成功した。

本研究は、実用化が期待される全固体リチウム電池のさらなる高出力化に向け、界面抵抗の起源を解明した重要な一歩となる。研究成果は 7 月 21 日（米国時間）に米国化学会誌「*ACS Applied Materials and Interfaces*」に Article として掲載された。

●研究の背景

固体電解質を用いる全固体リチウム電池は、高い安全性が期待できるだけでなく、高速充電が可能なことから、電気自動車や定置用途の大型蓄電池への応用が検討されている。高速充電を実現するために、硫化物固体電解質を利用した全固体リチウム電池の研究開発が特に活発に行われている。しかし、硫化物固体電解質と電極材料が形成する界面は高い抵抗を示すことが知られており、電池に大きな電流を流すことが難しいのが実情である。大きな電流を流すことができれば、高速充電が可能になる。

この高い界面抵抗の起源としてさまざまな要因が挙げられるが、「空間電荷層」メカニズムと、化学反応や電気化学反応に伴う「化学反応層」メカニズムの二つが最有力候補として提唱されている。しかし、従来の研究で使用されてきた粉体型の全固体電池では構造が複雑なため定量的な研究を進めることが難しく、界面抵抗の起源を明らかにすることは困難だった。

以上より、抵抗発生の要因を切り分けて界面抵抗が増大するメカニズムを解明し、その界面抵抗を低減する手法を見出すことが非常に重要である。

●研究の成果

本研究グループでは、試料を一度も大気に曝露しないプロセスを採用し、不純物の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**（用語5）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 Li_3PS_4 薄膜、電極に $\text{LiCoO}_2(001)$ 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、作製した電池は正常動作しなかった（図1a, c）。しかし、 Li_3PS_4 と LiCoO_2 の界面に厚み10 nm程度の Li_3PO_4 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（図1b, d）。電池内部抵抗を評価すると、緩衝層の導入によって Li_3PS_4 と LiCoO_2 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。

この界面抵抗低減のメカニズムを明らかにするため、透過型電子顕微鏡による界面構造観察や、エネルギー分散型X線分光法と電子エネルギー損失分光法による界面周辺の構成元素や電子状態の分析を行った。透過型電子顕微鏡での観察では、 Li_3PS_4 と LiCoO_2 の界面で、固体電解質の構成元素の一つである硫黄の LiCoO_2 電極への拡散とともに、 LiCoO_2 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（図2a）。また構造変化に伴って、界面近傍において LiCoO_2 電極のコバルトが還元していることも分かった。対照的に、 Li_3PO_4 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、 $\text{LiCoO}_2(001)$ 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（図2b）。これらの結果から、界面における高抵抗のメカニズムは、固体電解質と電極間で発生している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。

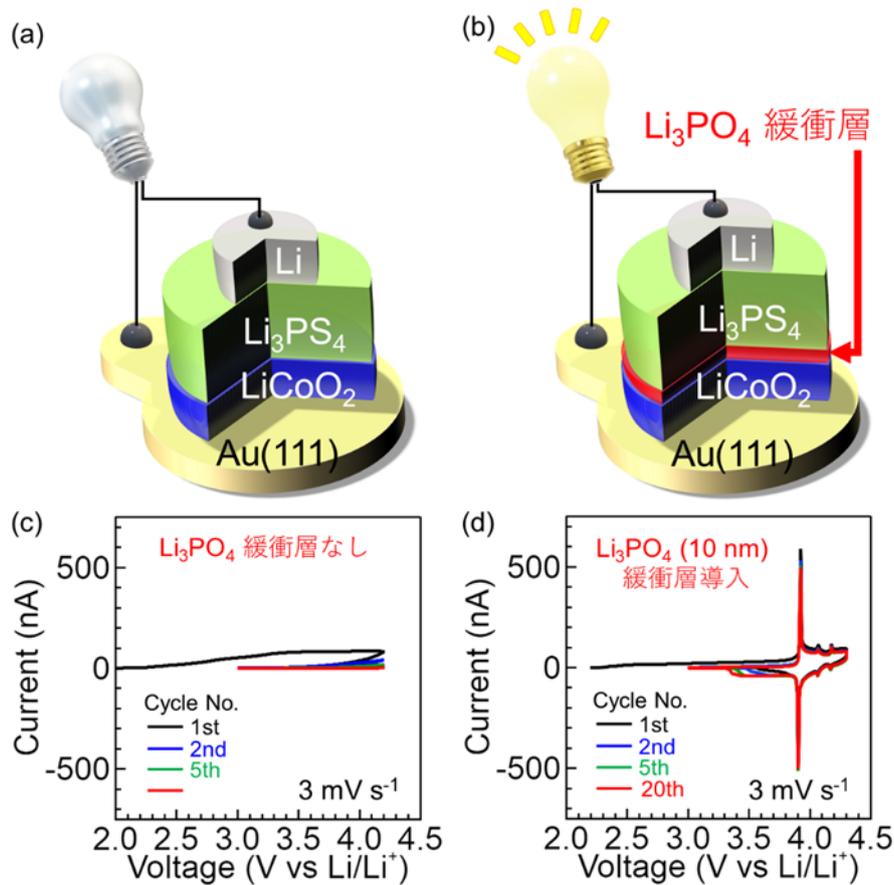


図 1. (a) 作製した薄膜型全固体 Li 電池の模式図。(b) Li_3PS_4 硫化物固体電解質と LiCoO_2 電極の界面に緩衝層として Li_3PO_4 酸化物固体電解質を導入した場合の模式図。(c) Li_3PO_4 緩衝層を導入しない場合のサイクリックボルタンメトリー法による測定結果。鋭いピークは観察されず、充電・放電反応が起きていない。(d) Li_3PO_4 緩衝層 (厚さ 10 nm) を導入した場合の測定結果。3.9 V vs. Li/Li^+ で充電・放電反応を示した。

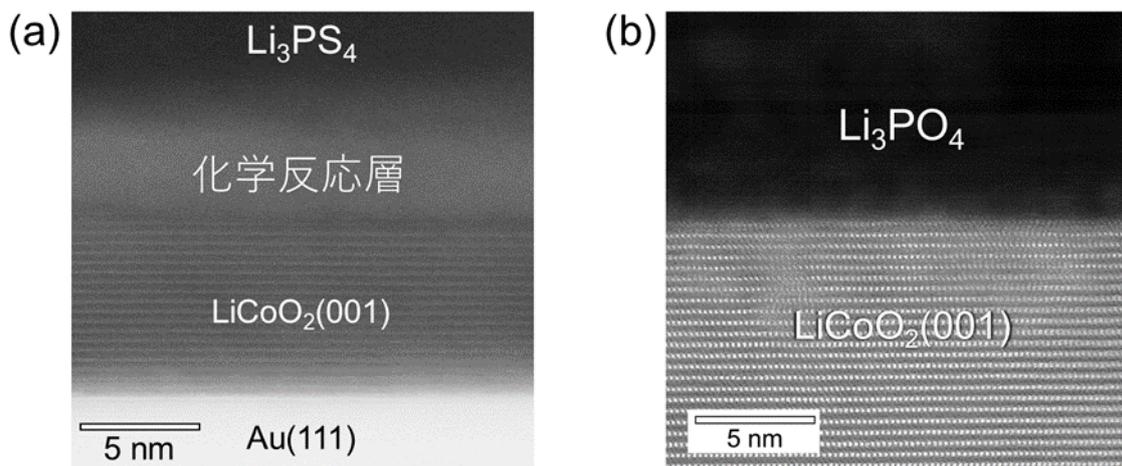


図 2. 透過型電子顕微鏡法による界面の観察像：(a) Li_3PS_4 と LiCoO_2 の間に化学反応層が形成されている。(b) Li_3PS_4 と LiCoO_2 の界面に Li_3PO_4 緩衝層を導入すると、 Li_3PO_4 と LiCoO_2 の界面が原子レベルで秩序立った構造が堅持されている。 LiCoO_2 内の明るい白丸は、Co 原子が層状に分布している様子を反映している。

●社会的インパクト

現在、世界全体で循環型社会の実現に向けた取り組みが推進されており、電気自動車はそうした取り組みに大きく貢献すると期待されている。また、少子高齢化や地方の過疎化などの課題を解決するために、IoT 社会の実現に向けた社会のデジタル化が加速している。そのため、電気自動車や IoT デバイスを動作させる心臓部となる、高性能な全固体リチウム電池が求められている。本研究は、全固体リチウム電池の高性能化に向け、界面抵抗の起源を解明するための基礎的研究として重要な成果といえる。

●今後の展開

今回、全固体リチウム電池に硫化物固体電解質を用いた場合、適切な緩衝層の導入によって低い界面抵抗が実現できることを定量的に実証した。今後は本研究成果に基づいて、全固体電池のさらなる高出力化のための界面設計指針の確立に向けた研究を進めていく。

●付記

本研究は、トヨタ自動車株式会社、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業（CREST） JPMJCR1523、日本学術振興会（JSPS）科研費 17H06674, 18K14314, 18H03876, 21K05256 の支援を受けて行われた。

【用語説明】

- (1) **全固体リチウム電池**：市販されているリチウムイオン 2 次電池では液体の電解質が利用されている。一方、全固体リチウム電池は電池部材が全て固体で構成されている。
- (2) **硫化物固体電解質**：固体電解質は正極と負極の間に挟まれ、電極間のリチウムイオンの通り道となる。この固体電解質としては、無機材料の酸化物やその他ポリマー電解質などがある。それらの中で、硫化物固体電解質はリチウムイオン伝導度が非常に高いという特徴をもつ。
- (3) **界面抵抗**：固体電解質と電極間における界面を、リチウムイオンが跨いで移動するときの速さの指標。界面抵抗が低いほど、リチウムイオンが高速で界面を跨いで移動できる。
- (4) **緩衝層**：硫化物固体電解質と電極間の界面抵抗を減少させるために導入する層。
- (5) **エピタキシャル薄膜**：基板となる結晶の上に成長させた薄膜で、下地の基板と薄膜の結晶方位が揃っているもの。原子レベルでイオン伝導経路が規定された界面を作製する際に用いられる。

【論文情報】

掲載誌：*ACS Applied Materials and Interfaces*

論文タイトル：Immense Reduction in Interfacial Resistance between Sulfide Electrolyte and Positive Electrode

著者：Kazunori Nishio, Daisuke Imazeki, Kosuke Kurushima, Yuki Takeda, Kurei Edamura,

Ryo Nakayama, Ryota Shimizu, and Taro Hitosugi

DOI : 10.1021/acsami.2c05896

【問い合わせ先】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 特任准教授

西尾 和記

Email: nishio.k.ag@m.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-3935

東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻 教授

(東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 特任教授)

一杉 太郎

Email: hitosugi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp, hitosugi.t.aa@m.titech.ac.jp

TEL: 03-5841-4353

【取材申し込み先】

東京工業大学 総務部 広報課

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

東京大学 大学院理学系研究科・理学部 広報室

Email: kouhou.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

TEL: 03-5841-8856