

固体電池における界面と電池性能

Interfaces in Solid-State Batteries and Their Influence on the Battery Performance

○ 高田 和典¹ (1. 物材機構)

○ Kazunori Takada¹ (1. NIMS)

E-mail: takada.kazunori@nims.go.jp

固体電解質を使用した電池の全固体化の取り組みは、液体電解質に起因する不都合を解決するものとして行われてきた。それは、かつては漏液の問題や、電解質を保持する必要性から小型化が困難なことなどであったが、リチウムイオン電池の誕生と普及にともなって、全固体化の取り組みはセラミック材料である固体電解質の不燃性に注目したものとなってきた。全固体化における課題は固体電解質のイオン伝導性が乏しいことによる出力性能の低さにあったが、固体電解質の伝導度は硫化物系材料において今や $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超えるにいたっている [1]。この伝導度は現行リチウムイオン電池に使用されている有機溶媒電解質の伝導度と同等、さらにリチウムイオン輸率の違いを考慮すると有機溶媒電解質のリチウムイオン伝導度を超えるものであり、バルクにおけるイオン輸送は固体電池を実現するために十分に高速化されてきたと結論付けてもよい。しかしながら固体電池の出力性能は、電池を構成する材料のバルク中における輸送特性のみによって決まるものではない。

イオン伝導体の表面やイオン伝導が他の物質に接触した界面では、イオン伝導体のバルクとは全く異なったイオン伝導挙動が現れることがある。「ナノイオニクス」と呼ばれるこのような現象 [2] は長らく学理的な興味の対象にとどまってきた感があるが、固体電池が正極と負極を固体電解質でつなぐ素子である限り、そこには必ずイオン伝導体である電池材料の接合界面が存在し、電池性能は程度の差こそあれそこで現れるナノイオニクス現象の影響を受ける。

固体電解質で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超えるイオン伝導度が達成され、固体電池の出力性能は有機溶媒電解質を使用する現行リチウムイオン電池を超えるまでになったとされている [1]。しかしながら、その固体電池は高いイオン伝導性を持つ材料のみで構成されているわけではない。この電池の正極活物質は LiCoO_2 であるが、その表面を被覆する LiNbO_3 のイオン伝導度は $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の低いものである。またこの電池に負極活物質として採用されている $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のイオン伝導性はさらに低く、イオン伝導に対する障壁の高さは 0.9 eV にも達する。このように低いイオン伝導性にもかかわらず、 LiNbO_3 は高いイオン伝導性を示す硫化物固体電解質が正極活物質との接合界面で示す高い界面抵抗を低減することで固体電池の出力性能を向上させ [3]、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電極反応によって生じる 2 相共存状態下の相境界において良好なイオン伝導体に転じる [4]。

参考文献

- [1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Matsui, M. Yoneyama, H. Iba, and R. Kanno, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016).
- [2] J. Maier, *Prog. Solid State Chem.* **23**, 171 (1995).
- [3] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, R. Q. Zhang, R. Z. Ma, K. Fukuda, M. Osada, and T. Sasaki, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1486 (2007).
- [4] Y. Tanaka, M. Ikeda, M. Sumita, T. Ohno, and K. Takada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 23383 (2016).