全固体 Li 電池の界面抵抗低減：
$LaAlO_3$ 挿入による $LiCoO_2$ 薄膜正極/Nb:$SrTiO_3$ 集電体のバンドオフセット制御

Reducing the interface resistance at the $LiCoO_2$-cathode/Nb:$SrTiO_3$-current-collector interfaces

東工大物質理工 [1], 産総研 [2], 東大工 [3], さきがけ [4], ○西尾 和記 [1], 白澤 徹郎 [2], 清水 康司 [3], 中村 直人 [1], 渡邊 聡 [4], 清水 亮太 [1,4], 一杉 太郎 [1]
Tokyo Tech [1], AIST [2], Univ. Tokyo [3], JST-PRESTO [4] ○Kazunori Nishio [1], Tetsuroh Shirasawa [2], Koji Shimizu [3], Naoto Nakamura [1], Satoshi Watanabe [3], Ryota Shimizu [1,4], Taro Hitosugi [1]
E-mail: nishio.k.ag@m.titech.ac.jp

[序]: 次世代大型電池として有望な全固体 Li 電池には高出力化が期待されている。この課題解決のために界面抵抗低減が鍵であり、界面抵抗の起源を解明し高出力型電池を設計するには、材料間のバンドアライメントや界面における Li イオン濃度分布の理解が不可欠である。しかし、これまでに半導体物理の知見に基づく電池設計指針は極めて乏しい。我々はこれまでに $LiCoO_2$ 薄膜正極/Nb:$SrTiO_3$ 集電体界面に着目し、その界面に 3 ユニットセルの $LaAlO_3$ 絶縁体を挿入することで界面抵抗低減し、全固体 Li 電池の正常動作を報告してきた[1]。この結果は、$LiCoO_2$/Nb:$SrTiO_3$ 間のショットキー障壁（約 1.4 eV 程度[2]）が界面抵抗の起源であり、$LaAlO_3$ が形成する界面ダイポールがショットキー障壁高さを低減することにより、正常動作につながったと考えている。本研究では、$LaAlO_3$ 層の厚さに応じてバンドオフセットを変調すれば界面抵抗を制御できると考え、電池動作を検証した。

[実験]: 図 1 に示す $LiCoO_2$ 薄膜電池素子を全真空プロセスにより作製した[1,3]。(104)配向 $LiCoO_2$ エピタキシャル薄膜と Nb:$SrTiO_3$(100)基板間に膜厚を変えた $LaAlO_3$ を挿入して電池素子を作製した。そして、X 線 CTR(Crystal truncation rod)測定により界面構造を決定し、さらに第一原理計算結果をもとに界面電子状態を検討した。

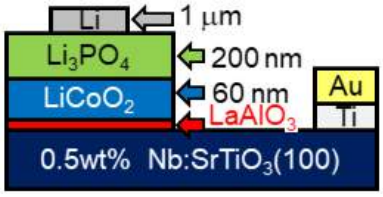


Fig. 1: Schematic of the side view of a thin film lithium battery

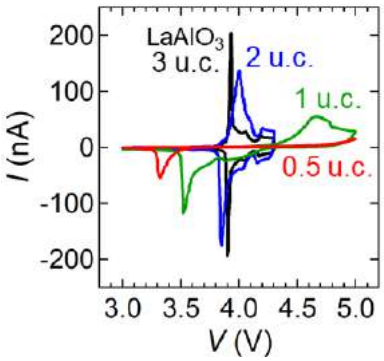


Fig. 2: Cyclic voltammogram

[結果]: 挿入する $LaAlO_3$ の膜厚を変えて作製した薄膜電池素子におけるサイクリックボルタンメトリー（掃引速度 1 mV/s）の結果を図 2 に示す。酸化、還元ピーク(3.93 V、3.90 V vs Li/Li^+、図黒線）は、$LaAlO_3$ の膜厚を薄くするほど酸化反応は高電圧側へ、還元反応は低電圧側へシフトしていった。つまり、正極/集電体界面に導入する絶縁体 $LaAlO_3$ 膜厚を薄くしているにも関わらず、電池素子の内部抵抗は増大する傾向を示した。以上、$LaAlO_3$ の挿入によりバンドオフセットが変化したと我々は考えている。

[1]: 2018 年第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、講演番号 18p-223-15、西尾発表
[2]: D. Ensling *et al.*, Phys. Rev. B, **82**, 195431 (2010).
[3]: Haruta, Hitosugi *et al.*, Solid State Ionics, **285**, 118-121 (2016).

© 2019年 応用物理学会