

## 「蓄電固体界面科学」への期待

### Expectations for “Science on Interfacial Ion Dynamics for Solid State Ionics Devices”

物材機構<sup>1</sup> 高田 和典<sup>1</sup>

NIMS<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Kazunori Takada<sup>1</sup>

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

固体電解質をはじめとするイオン伝導体におけるイオン伝導特性は、その表面や異種相に接触した界面で大きく変化することがある。このような表界面における特異なイオン伝導現象を「ナノイオニクス」と呼んでおり [1], この奇妙なイオン伝導現象の観測は 1973 年に報告された LiI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合体 [2] にまでさかのぼる。

LiI はペースメーカー用の固体電池にも採用されている固体電解質であるが、その伝導度は  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  台に過ぎない。ところが LiI に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の微粒子を分散させた複合体を作製すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が絶縁体であるにもかかわらず、イオン伝導度は  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  にまで上昇する。このイオン伝導性向上現象は LiI が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に接触した界面にリチウムイオンの良導層が生成すると説明されており、同様の現象は銀や銅のハロゲン化物と絶縁体の界面、さらに 2 種類の固体電解質を積層した BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> 界面 [3] でも観測される。これらはいずれもイオン伝導性に乏しい物質にイオン伝導を付与するものであり、この高められたイオン伝導を利用した複合固体電解質の開発も行われた、いわばナノイオニクスの正の側面である。

それに対して、最近注目を集めているのはナノイオニクスの負の側面である。固体電池をはじめとするデバイス開発においては固体電解質の高いイオン伝導性が不可欠であり、たゆまぬ取り組みの結果、固体電解質のイオン伝導度は液体電解質と同等、中には液体電解質を凌駕するものもあらわれるに至った。このように固体電解質のイオン伝導度が向上すると、ナノイオニクス効果はイオン伝導性の低下として現れるようになってくる。リチウムイオン電池に採用されている有機溶媒電解質のイオン伝導度をしのぐ伝導度は硫化物系材料で達成されているが、このような固体電解質も 4 V 正極との界面で大きな抵抗成分を示す [4]。また硫化物系材料にほどではないにしても、酸化物系固体電解質のリチウムイオン伝導度も有機溶媒電解質と同等の値となっているが、焼結体における粒界は高い抵抗成分を示す [5]。

ナノイオニクスが引き起こす奇妙な輸送特性は、長らくそのもの自体が興味の対象であったが、顕在化する負の側面は材料物性をデバイス性能に結び付けるカギとなる現象であり、本質が解き明かされることが強く求められている。

#### 参考文献

- [1] J. Maier, *Prog. Solid State Chem.*, **23**, 171 (1995).
- [2] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1289 (1973).
- [3] N. Sata, K. Eberman, K. Eberl, J. Maier, *Nature*, **408**, 946 (2000).
- [4] N. Ohta, K. Takada, L. Q. Zhang, R. Z. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006).
- [5] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Solid State Ionics*, **47**, 257 (1991).