

5 V 級正極材料 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ エピタキシャル薄膜 を用いた全固体 Li 電池の作製と評価

Fabrication and evaluation of all-solid-state Li batteries
using 5 V-class-cathode $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ epitaxial thin films

東工大物質理工¹, JST-さがけ²

○中山 亮¹, 西尾 和記¹, 中村 直人¹, 清水 亮太^{1,2}, 一杉 太郎¹

Tokyo Tech¹, JST-PRESTO²

°Ryo Nakayama¹, Kazunori Nishio¹, Naoto Nakamura¹, Ryota Shimizu^{1,2}, Taro Hitosugi¹

E-mail: nakayama.r.ad@m.titech.ac.jp

[序]: 全固体 Li 電池は車載用などに期待される次世代電池であり、今後の実用化に向けて、高エネルギー密度化を可能とする 5 V 級正極材料を用いた高出力型電池の開発が非常に重要である。その高出力化のために、固体電解質と電極間の界面抵抗低減が鍵となる。しかし、**固体電解質と 5 V 以上の発生電位を示す正極材料の界面抵抗低減に向けた研究は稀少である。**そこで本研究では、発生電位が 5 V 以上を示すスピネル型 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に着目し、**固体電解質/正極界面で生じる抵抗成分の起源探索に向け、エピタキシャル薄膜を利用したモデル電極作製を行った。**結晶配向及び界面の接合面積を規定した理想的なモデル薄膜電池素子を作製することで、高電位における界面抵抗の定量評価を目指した。

[実験]: 全真空下で試料搬送・成膜が可能なシステムを用いて薄膜電池素子を作製した[1]。パルスレーザー堆積法 (PLD 法, KrF エキシマレーザー) により、0.5 wt% Nb:SrTiO₃(100)基板上に(100)配向 LaNiO_3 集電体 (膜厚 20 nm) を堆積後、(100)配向 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ エピタキシャル薄膜 (膜厚 50 nm) を作製した。その後、固体電解質として Li_3PO_4 薄膜 (膜厚 400 nm) を PLD 法 (ArF エキシマレーザー)、対極として Li 薄膜を抵抗加熱蒸着法により順に堆積した。集電体とプローブ間のオーミック接触を得るため、Au/Ni 薄膜を DC マグネトロンスパッタ法によって堆積した。作製した素子の電池特性評価は高真空下 ($\sim 10^{-7}$ Torr) で行った。

[結果]: 図 1 に作製した電池素子のサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の Mn、Co の価数変化に由来する酸化還元ピークを 4.0 V、5.0 V 付近で観測し、可逆な電池動作に成功した。図 2(a)に充電 (4.0 V) 及び放電 (3.3 V) 時のインピーダンススペクトルを示す。充電状態に依存しない高周波数域の半円弧 (青塗) は固体電解質 Li_3PO_4 の抵抗で、低周波数領域の充電時に現れる半円弧 (赤塗) は $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 界面の抵抗に由来すると考えられる。4.0 V における界面抵抗は $12 \Omega\text{cm}^2$ と極めて低い一方で、**5 V 以上の高電位では界面抵抗が 3 桁以上も急激に増大していることが本研究によって明らかとなった** (図 2(b))。

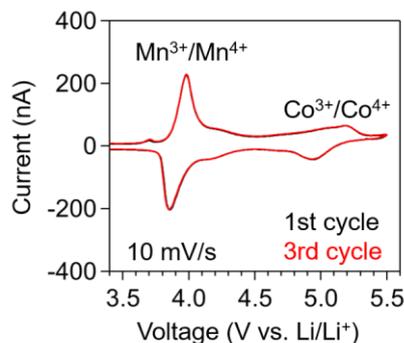


Fig. 1 Cyclic voltammogram.

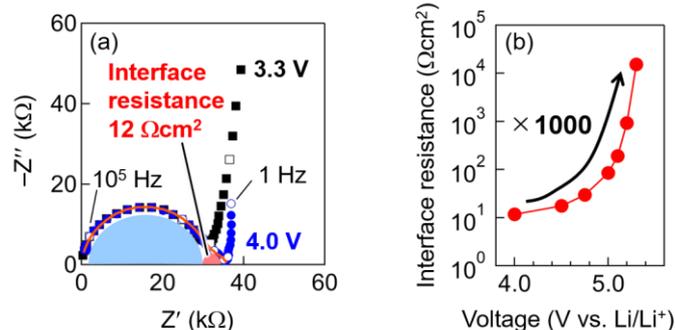


Fig. 2 (a) Nyquist plots. (b) Voltage dependence of interface resistance.

[1]: Haruta, Hitosugi *et al.*, Solid State Ionics, **285**, 118-121 (2016).