

リチウム電池モデル界面の構築と解析

Fabrication and Analysis of Model Interface for Lithium Batteries

東工大¹ ○鈴木 耕太¹, 平山 雅章¹, 菅野 了次¹Tokyo Tech¹ ○Kota Suzuki¹, Masaaki Hirayama¹, Ryoji Kanno¹

E-mail: suzuki.k.bf@m.titech.ac.jp

全固体リチウム電池は超高出力な電池性能を発現することが明らかになり、次世代デバイスとして期待されている¹。一方で、そこで用いられる電極材料や反応原理については、既存の液系リチウム電池における材料やアイデアを踏襲するにとどまっており、高出力発現の機構解明、性能向上や、反応原理に基づく設計指針の提案には至っていない。最大の要因は、固体電池内、特に固体固体界面の反応解析に適したモデルが存在しないこと、またそれを観測する手法が確立されておらず、実験事実に基づいた理論構築が進んでいないことである。

我々は液系リチウム電池の固液界面の反応解析を実現するため、反応解析に適したエピタキシャルモデル電極を合成し、放射光や中性子を用いた界面構造解析手法を開拓してきた^{2,3}。これにより、電極の表面および界面における挙動が明らかになり、固液界面、固固界面ではバルク領域と全く異なる反応や構造変化を示すことを見だし、それらと電気化学反応特性との相関関係を明示した。これらのモデル構築と界面構造の解析技術は全固体電池の界面解析へと展開可能であり、電極、固体電解質、金属負極からなる薄膜積層型の固体電池を作製すると、観測に適したモデル界面が構築できる。

モデル界面としてエピタキシャル電極と、酸化物系の非晶質電解質(Li_3PO_4)を組み合わせ、界面モデルの多様性拡大を行った。エピタキシャル電極としては 104- $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$, 111- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 001- Li_2RuO_3 , 001- Li_2MnO_3 , 001- TiO_2 膜などが固体電池用の電極として合成可能となった。これらモデル電極の膜厚は 10~50 nm 程度であり、その上に非晶質電解質を RF マグネトロンスパッタリング法で合成し、真空蒸着法で Li 金属を堆積させ、固体電池として完成させた。定電流充放電試験により、各種薄膜電池の充放電特性を評価し、解析用のモデル系として活用可能であることを確認した。ヘテロエピタキシャル界面の構築も並行して行い、スピネル電極上にペロブスカイト型固体電解質を 10-30 nm 程度堆積させたヘテロ界面モデル系を構築した。この上に Li_3PO_4 電解質、Li 金属の順に積層させ、固体電池として動作することが確認できた。

本講演では、モデル系の構築や界面解析技術について、液系、固体系含め、いくつかの実例を紹介する。

1. *Nature Energy* **2016**, 1, 16030
2. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (13), A7083.
3. *Electrochemistry* **2010**, 78 (5), 413-415