

電池の熱処理による固体電解質/電極界面抵抗の低減:
LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 5 V 級電極材料を利用した全固体 Li 電池

Improved battery operation by reducing interface resistance at solid electrolyte/electrode
via annealing of solid-state Li batteries using air-exposed LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrode

東工大物質理工¹, JST さきがけ²,

○西尾 和記¹, 小林 成¹, 今関 大輔¹, 枝村 紅依¹, 中山 亮¹, 清水 亮太^{1,2}, 一杉 太郎¹

Tokyo Tech¹, JST-PRESTO²,

○Kazunori Nishio¹, Shigeru Kobayashi¹, Naoto Nakamura¹, Daisuke Imazeki¹, Kurei Edamura¹, Ryo Nakayama¹, Ryota Shimizu^{1,2}, and Taro Hitosugi¹

E-mail: nishio.k.ag@m.titech.ac.jp

[序] 次世代型蓄電デバイスとして期待される全固体 Li 電池の高出力化に向けて、固体電解質/電極界面抵抗の低減技術は極めて重要である。我々はこれまでに、清浄な固体電解質/電極界面を形成することで極めて低い界面抵抗を達成した[1]。また、大気曝露された電極材料を利用すると、界面抵抗は増大することを見出した[2]。さらに、大気曝露した LiCoO₂ 薄膜電極を利用した薄膜型全固体 Li 電池を熱処理すると、界面抵抗を低減し電池動作を改善させることに成功してきた[3]。本研究では、高エネルギー密度化を可能とする発生電圧の高い LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 電極(LNMO, 4.7 V vs Li/Li⁺)においても、電極の大気曝露後に増大した界面抵抗を電池の熱処理によって低減できることを見出したので報告する。

[実験] 図 1(a)に示す LNMO(001)エピタキシャル薄膜を利用して薄膜型全固体 Li 電池を全真空プロセスにより作製した[4]。電極には、大気非曝露と大気曝露された LNMO 薄膜を利用した。大気曝露 LNMO 薄膜電池素子に対しては、電池素子を高真空下(~3×10⁻⁷ Torr)で 150°C のもと 1 時間熱処置を行った。電池特性評価は室温で行った。

[結果] 図 1(b)にサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。大気非曝露の清浄界面を有する薄膜電池素子においては、~2.8 V vs Li/Li⁺ と ~4.7 V vs Li/Li⁺ にそれぞれ Li₂Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₁Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ と Li₁Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₀Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の Li イオン脱挿入反応に由来する鋭いピーク電流を観測した(黒線)。対して、大気曝露 LNMO の場合は明瞭なピークは得られなかった(青線)。しかし、大気曝露 LNMO 薄膜電池素子を熱処理すると、大気非曝露のものと同様の結果が得られた(赤線)。この電池動作改善は、大気曝露後に増大した固体電解質/LNMO 界面抵抗を熱処理によって低減したことに起因している。

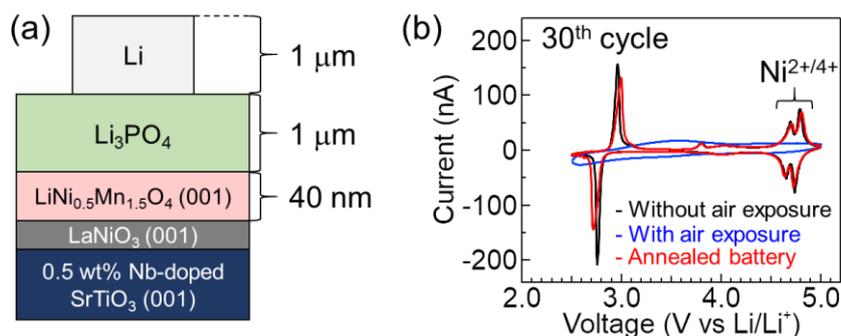


Fig. 1 (a) Schematically illustrated side view of a fabricated thin film battery using (001)-oriented LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) epitaxial thin film. (b) Cyclic voltammogram of thin-film type solid-state Li batteries using LNMO(001) thin films. Sweep rate was set at 2 mV/s.

[1] M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, Nano Lett. **15**, 1498-1502 (2015).

[2] K. Nishio, T. Hitosugi *et al.*, ACS Appl. Energy Mater. **3**, 6416-6421 (2020).

[3] 2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会、講演番号 11a-W641-8、小林、一杉ら発表。

[4] M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, Solid State Ionics. **285**, 118 (2016).