

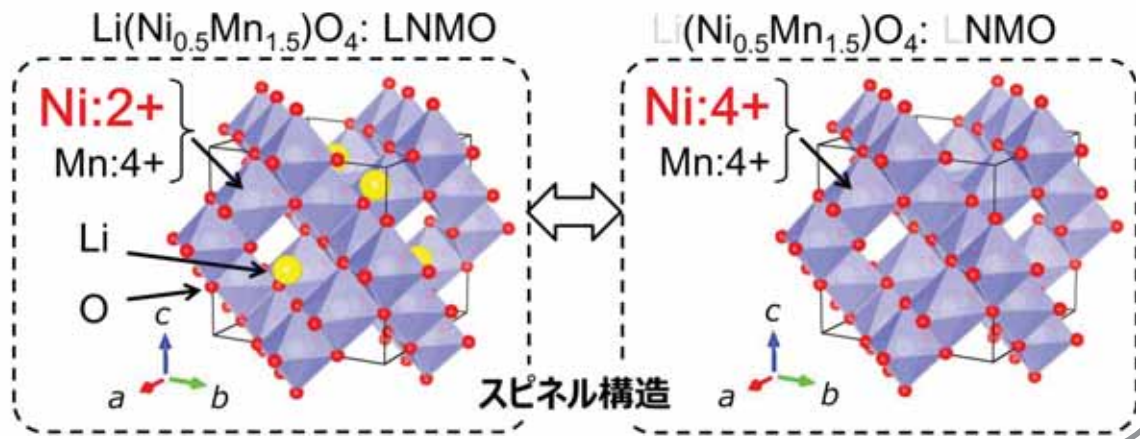
超イオン伝導界面を有する $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 全固体薄膜電池 における超高速充放電

河底 秀幸¹, 白木 将¹, 鈴木 竜¹,
清水 亮太², 一杉 太郎^{1,2} (1東北大, 2東工大)

5 V級正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ (LNMO) を活用した全固体リチウム電池: 次世代の蓄電池



➤ 4.7 V付近での酸化還元反応



高いエネルギー密度

多くの実用化電池：
4 V級正極材料 LiCoO_2 を搭載

高い安全性

電解質：液体ではなく固体

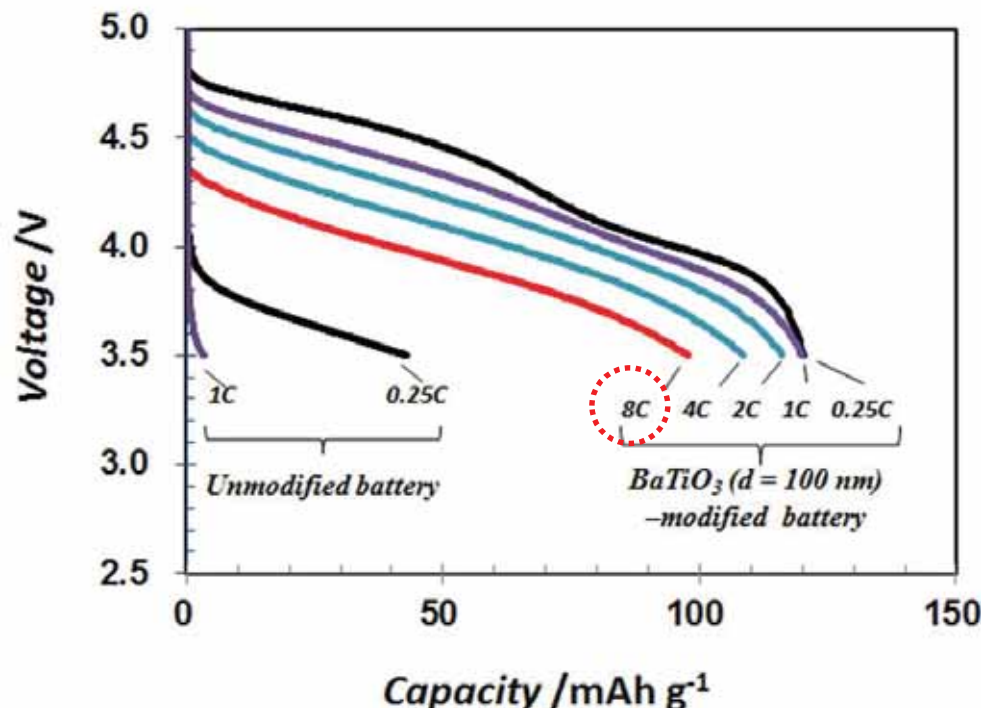


LNMOを用いた全固体リチウム電池の問題点:

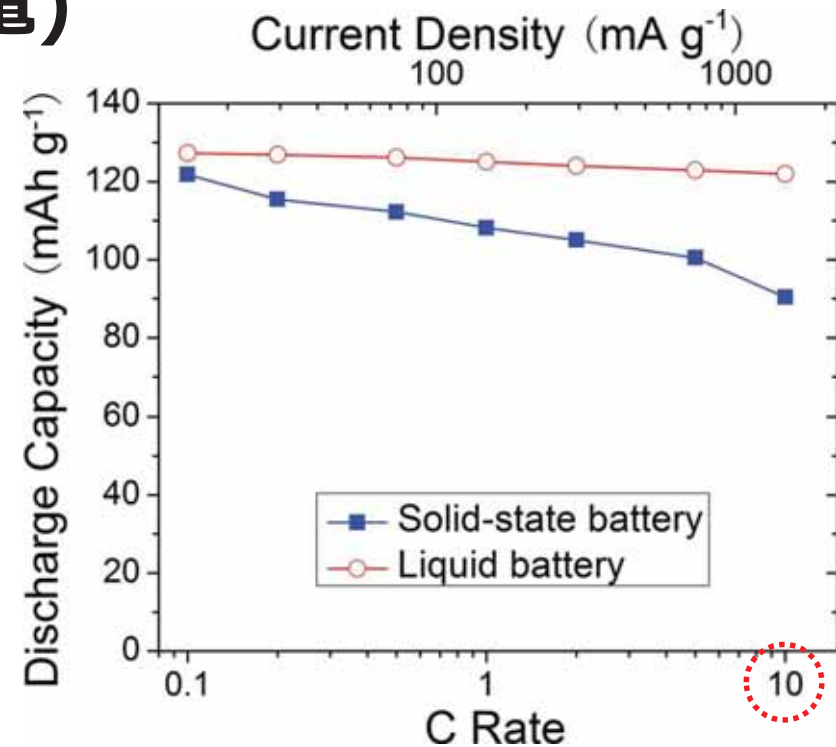
固体電解質と正極の間の界面抵抗が高い

内部抵抗が高くなり、高速充放電が難しい

✓ 10C (360秒=6分で満充電)



C. Yada *et al.* Adv. Energy Mater. 2014

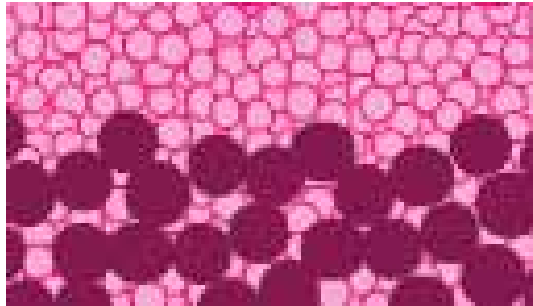


J. Li *et al.* Adv. Energy Mater. 2015

従来：粉末多結晶体を用いた研究がメイン

電解質

正極



辰巳砂昌弘, 化学(2012)

- ✓ イオン伝導経路が非自明
- ✓ 界面における不純物の影響



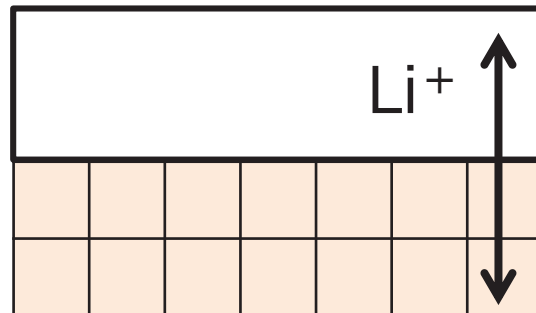
全固体電池での高い界面抵抗は本質的なものか？

本研究：

エピタキシャル薄膜を用いた均質かつ清浄な界面における検証

電解質

正極



- ✓ イオン伝導経路を規定
- ✓ 不純物の極めて少ない界面

界面抵抗の“真の値”と高速充放電の可能性を追求

大気暴露せず、超高真空下で
全固体電池作製と電気化学特性評価を行う

LNMOを用いた全固体リチウム電池で
極めて低い界面抵抗 ($\sim 5 \Omega\text{cm}^2$)を実現

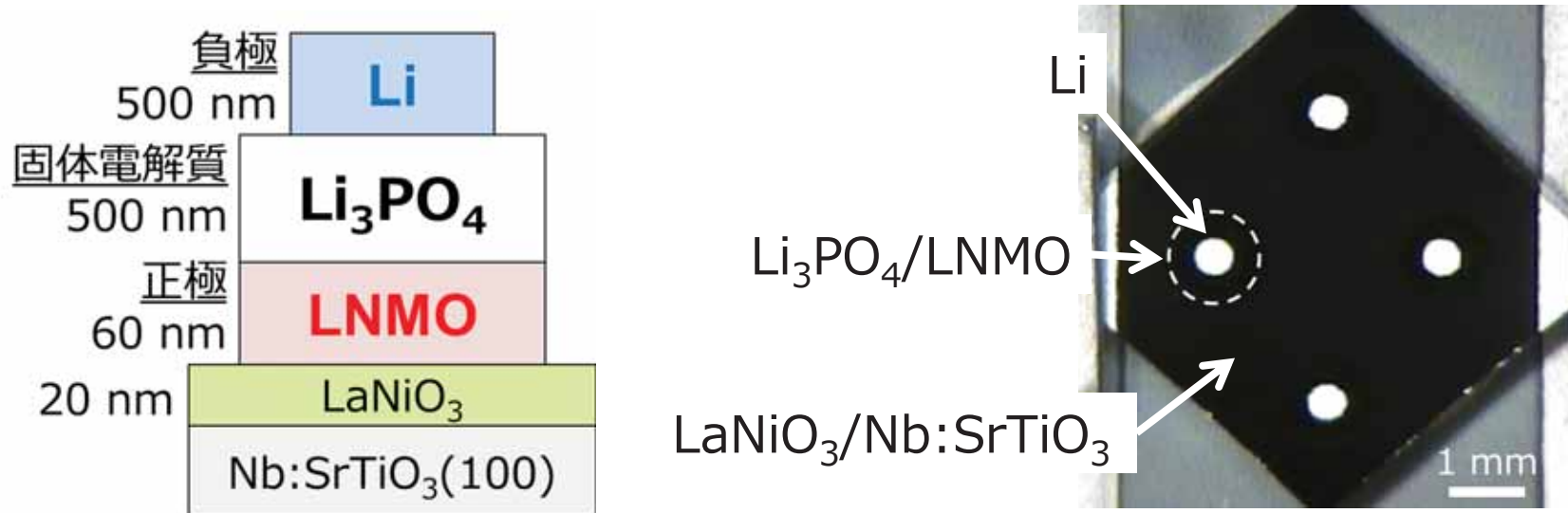
cf. これまでの報告 : $200 \sim 2000 \Omega\text{cm}^2$



低い活性化エネルギー (**超イオン伝導体に匹敵**)

高速充放電特性 (**1秒での充放電を実現**)

本研究で用いたLNMO全固体電池の構造

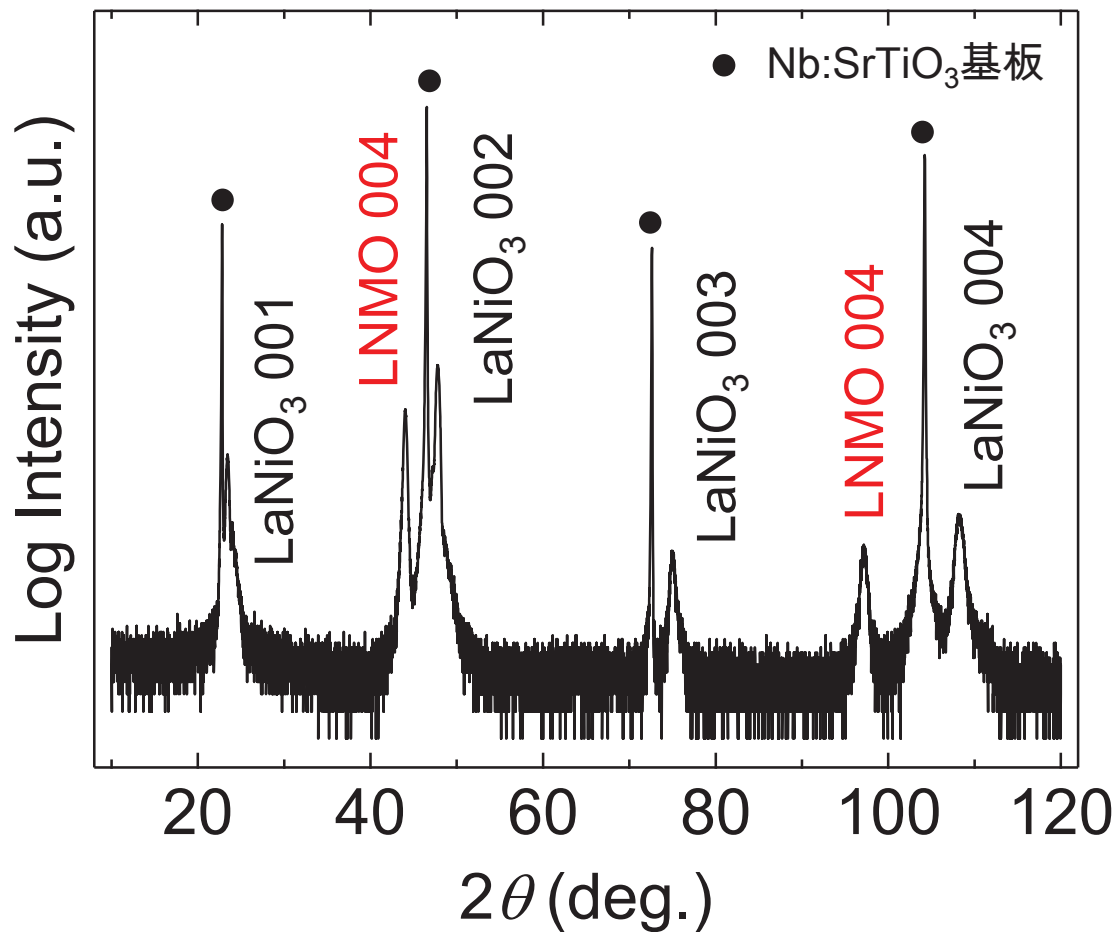


各層の成膜条件

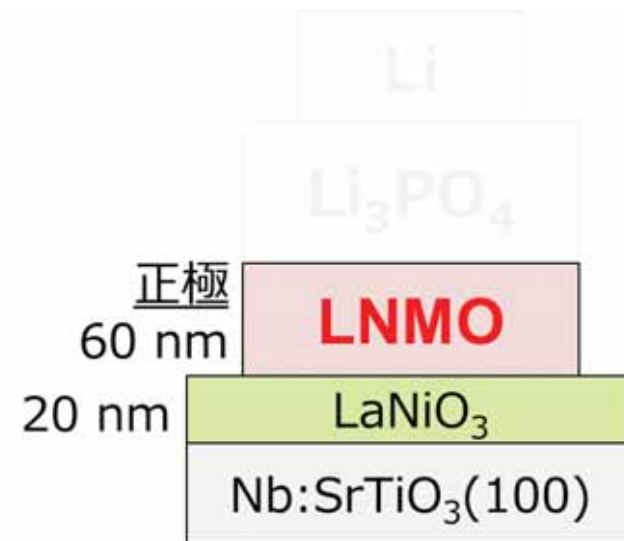
	手法	基板温度	酸素分圧	レーザー条件
Li	抵抗加熱	室温	真空	-
Li ₃ PO ₄	ArF-PLD	室温	真空	20 Hz, 1 J/cm ²
LNMO	KrF-PLD	600 °C	100 mTorr	5 Hz, 1 J/cm ²
LaNiO ₃	KrF-PLD	650 °C	100 mTorr	5 Hz, 1 J/cm ²

LNMO/LaNiO₃薄膜のエピタキシャル成長

X線回折 (Out-of-plane スキャン)



* 面内の配向も確認済



格子定数

LNMO: $c = 8.217 \text{ \AA}$

LaNiO₃: $c = 3.800 \text{ \AA}$

□ツキングカーブ半値幅

LNMO 004: 0.813°

LaNiO₃ 002: 0.125°

活性化エネルギー

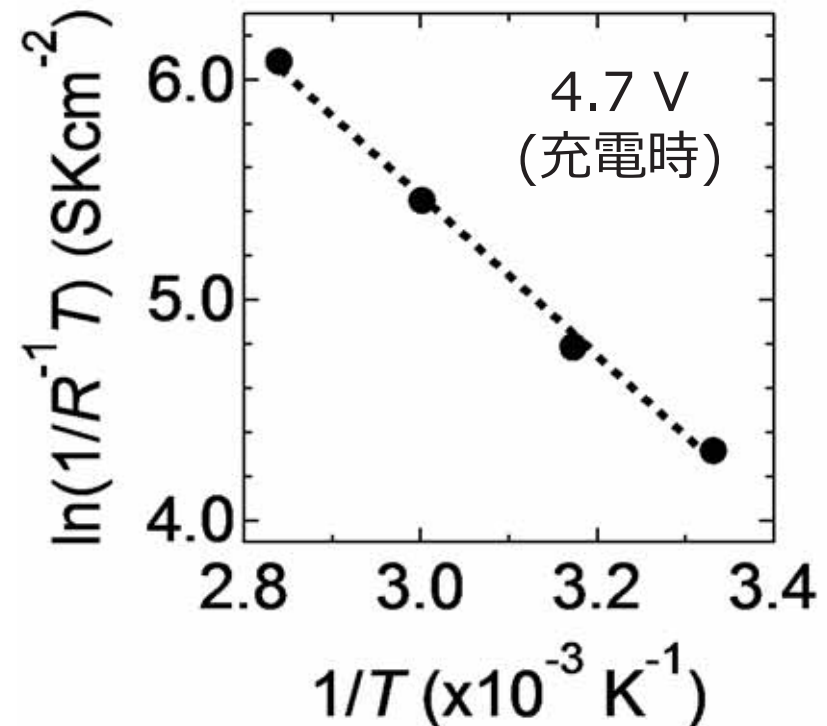
アレニウスの式から算出: $T/R = A \exp(-E_a/k_B T)$

- R : 抵抗値、 A : 頻度因子、 E_a : 活性化エネルギー、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度
- 抵抗値はインピーダンススペクトルの円弧から算出

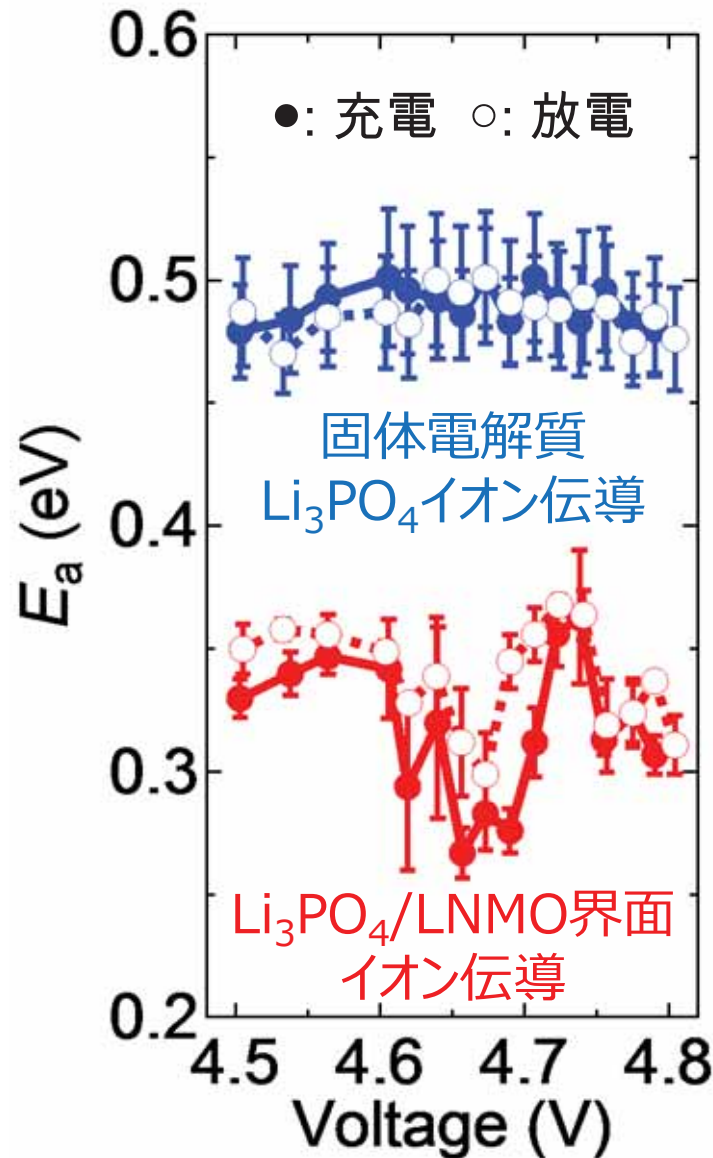
- 界面イオン伝導@4.7 V

$$E_a = 0.31 \pm 0.01 \text{ eV}$$

電圧を変えて
活性化エネルギーを算出



活性化エネルギーの電圧依存性



✓ **$\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LNMO}$ 界面 ~ 0.3 eV**

過去の報告(0.62 eV)より低い

M. Kaneko *et al.* ECS Meeting 2015.

✓ **固体電解質 Li_3PO_4 を下回る**

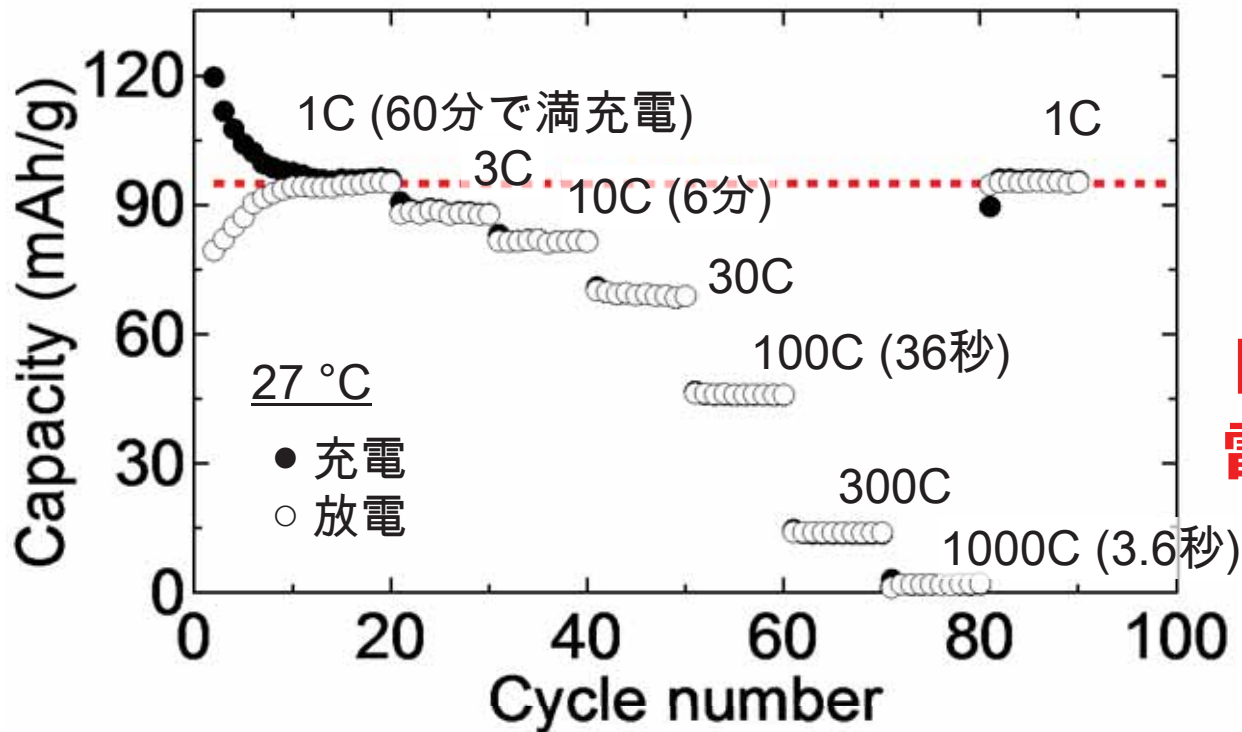
界面におけるLiイオン輸送は
律速ではない。

✓ **超イオン伝導体に匹敵**

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$: $\sigma = 12$ mS/cm
 $E_a = 0.25$ eV

N. Kamiya *et al.* Nature Mater. 2011.

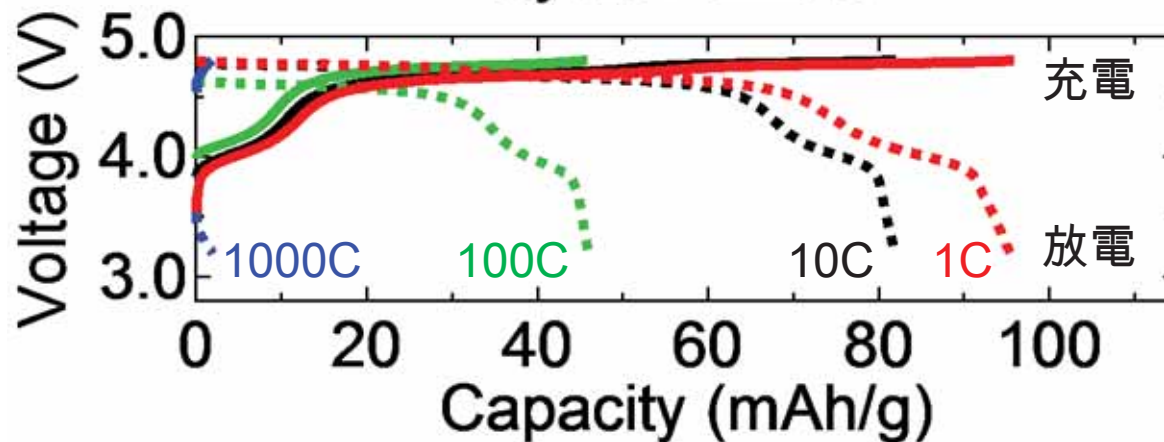
1000C (3.6秒)の高速充放電後：容量劣化なし



1C容量は変化なし



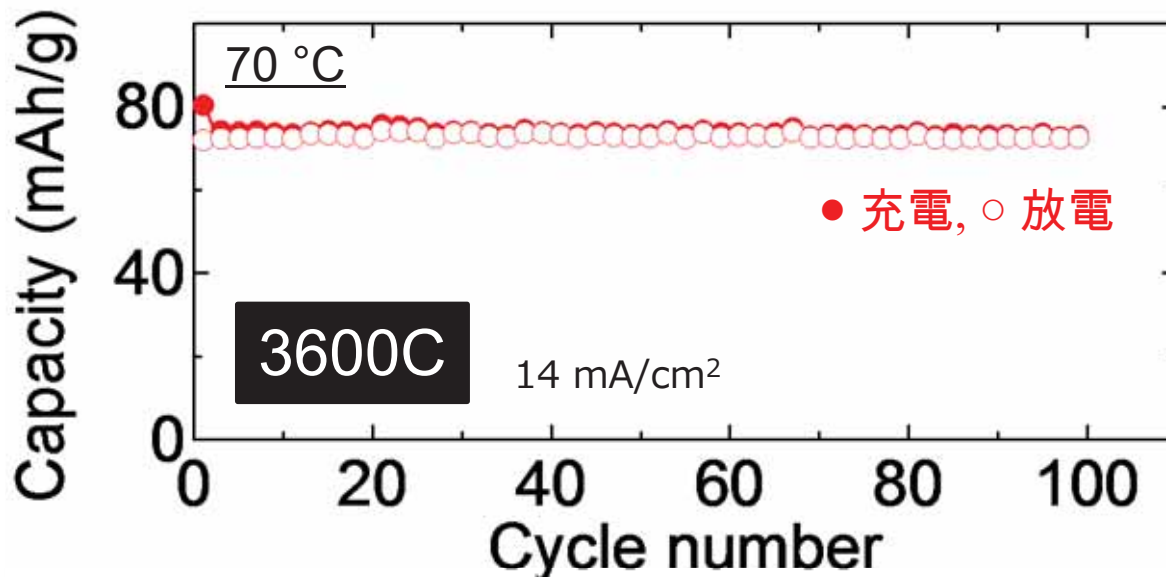
**Liの高速移動による
電池構造の変質なし**



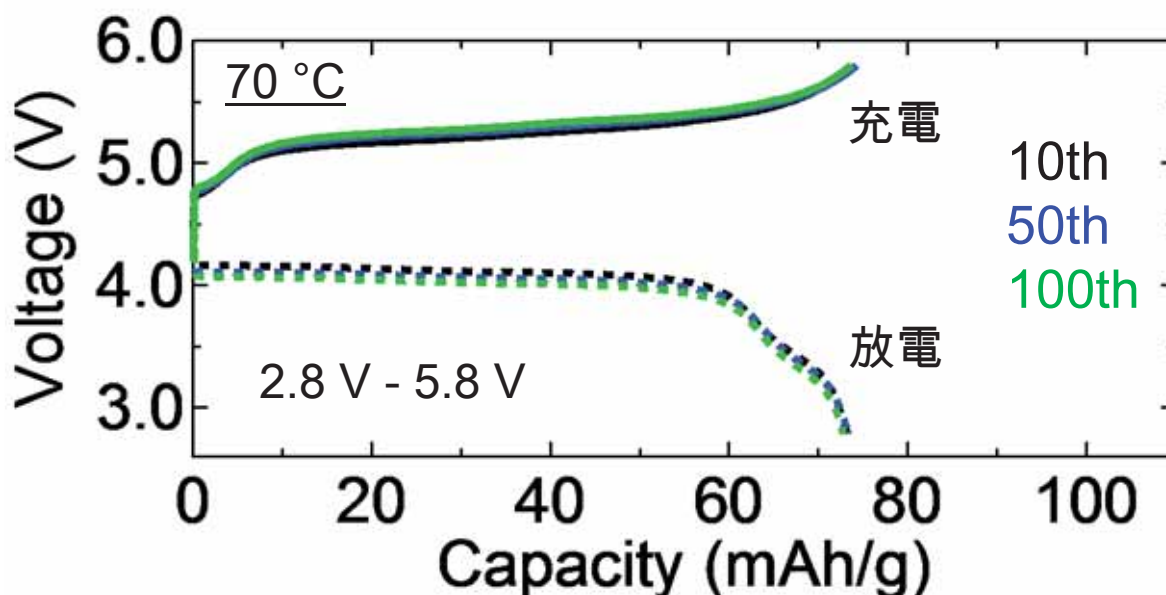
**100Cでも理想的な
充放電曲線**

これまでは最高でも
10C程度の充放電

3600C (1秒で満充電)で超高速充電を実現



- ✓ 理論容量の50%
- ✓ **100サイクルでの容量の劣化なし**



- ✓ 充放電曲線に形状の変化なし
- ✓ **安定した動作**

[まとめ] $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 全固体リチウム電池における界面研究

1. 界面におけるLi輸送の活性化エネルギーは低い

超イオン伝導体に匹敵。界面は律速にはならない。

2. 1000C (3.6秒で満充電)の充放電後、1Cでの容量劣化なし

Liイオンの高速脱挿入で、LNMOが変質しない。

3. 3600Cの充放電で、100 サイクル後の容量劣化なし

「1秒」での安定した充放電動作を達成。

**本研究で実現した超高速充電が可能な薄膜電池は、
IoT時代の基盤技術となりえる。**

謝辞

本研究は、トヨタ自動車、NEDO、JST-ALCA、JST-CREST、科研費の支援を受けて行われた。