

固体電解質支持型全固体薄膜電池の創成と電子構造変化の その場観察技術開発

Fabrication of solid electrolyte supported all-solid-state thin film batteries
for direct observation of electronic structure changes

2187010



研究代表者 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 助教 引間和浩
(助成受領時：東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 博士後期課程)

【研究の目的】

電気自動車などの大型電源用として、安全性の向上や直列積層によるエネルギー密度の向上を狙った、リチウム電池の全固体化が検討されている。近年、液体リチウム電池を凌ぐ出力特性を有する全固体電池が報告され、大きな注目を集めている [1]。様々な応用先が期待される全固体電池のメリットをより広げるためには、エネルギー密度の点でも既存のリチウム電池を凌駕する特性の実現が求められる。現在、幅広く用いられている正極材料 LiCoO_2 (容量： 120 mAh g^{-1}) に代わる、高容量型正極を開発し、全固体電池作動を実現する必要がある。これまでに、 Li 過剰マンガン酸化物 (Li_2MnO_3) を用いた全固体電池は、100 サイクル後も 270 mAh g^{-1} を超える高容量を維持し、極めて高いサイクル安定性を示すことを報告した [2]。しかし、全固体電池における Li_2MnO_3 電極の反応機構は不透明な点が多いのが現状である。これは、固液界面と比較し固固界面における解析技術は限定的なことが原因である。背景として、正極上に複数の異相膜が積層されており、正極/固体電解質界面の情報を得ることが困難なことが挙げられる。本研究では、固固界面での解析技術開発を見据えて、固体電解質基板を用い片面に正極、もう一面に負極を製膜するという、新

規な構成を持つ固体電解質支持型全固体薄膜電池の構築を目的とした。

【研究の内容、成果】

実験方法

パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ ガラスセラミックス基板 (LICGC, OHARA Inc., $\sigma_{\text{Li}}=10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) 上に Li_2MnO_3 薄膜を合成した。薄膜 X 線回折 (XRD) 測定により相同定、結晶性、X 線反射率 (XRR)、中性子反射率 (NR) 測定により膜厚、表面粗さ、及び密度を評価した。原子間力顕微鏡 (AFM) により、表面形態を評価した。正極の対面に緩衝層 Li_3PO_4 、負極 Li を、それぞれマグネトロンスパッタ法、真空蒸着法にて積層させた。正極上に集電体 Al を電子ビーム蒸着法で積層させ、固体電解質支持型全固体薄膜電池 (図 1) を作製した。充放電レート約 0.2 C 、電位範囲 $2.0-5.0 \text{ V}$ (*vs.*

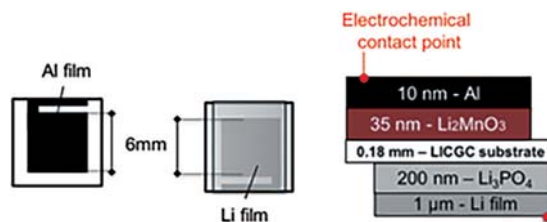


図 1 固体電解質支持型全固体薄膜電池の模式図

Li/Li⁺) で定電流充放電試験を行い、電気化学特性を評価した。

実験結果

1. 薄膜評価

薄膜 X 線回折測定を用いて、作製した Li₂MnO₃ 薄膜の相同定、結晶性、不純物相の有無を検討した。図 2 に X 線回折図形を示す。LICGC 基板由来のピークが多数観測された。18° 付近には薄膜由来のピークも観測され、Li₂MnO₃ (空間群: C2/m) の 001 で指数付け可能であった。以上より、LICGC 基板上に、Li₂MnO₃ 薄膜が合成できたと推測される。

図 3 に LICGC 基板及び、Li₂MnO₃ 薄膜 (2 Hz 10 min) の中性子反射率曲線と解析結果を示す。解析はソフトウェア motofit を用い、LICGC 基板の場合は、LICGC 基板の一層モデル及び、表面不純物層を含んだ三層モデル、Li₂MnO₃ 薄膜の場合、二層もしくは三層モデルで解析を行った。それぞれの膜において、二層モデルと三層モデルで良好なフィッティングが得られた。このことから、表面に不純物層が存在することが分かった。一方で、Li₂MnO₃/LICGC 界面には、相互拡散層の存在は確認さ

れなかった。また、Li₂MnO₃ 薄膜 (2 Hz 10 min) の膜厚は、18.9 nm であった。

図 4 に、Li₂MnO₃ 薄膜 (5 Hz 10 min) の X 線反射率曲線と解析結果を示す。LICGC のデータは、中性子反射率での解析から得られた情報を用いた。中性子反射率の結果と同様、Li₂MnO₃/LICGC 界面には、相互拡散層の存在は確認されなかった。Li₂MnO₃ 薄膜 (5 Hz 10 min) の膜厚は、35.2 nm であった。

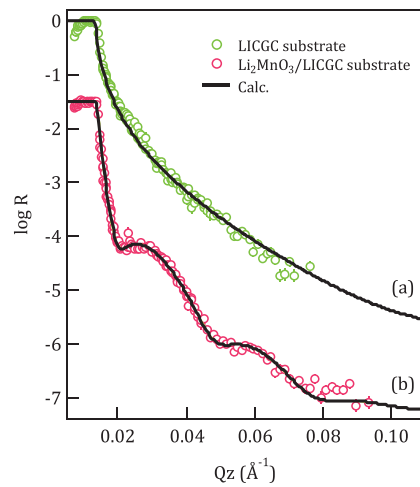


図 3 LICGC 上に作製した Li₂MnO₃ 薄膜の中性子反射率スペクトルとフィッティングカーブ

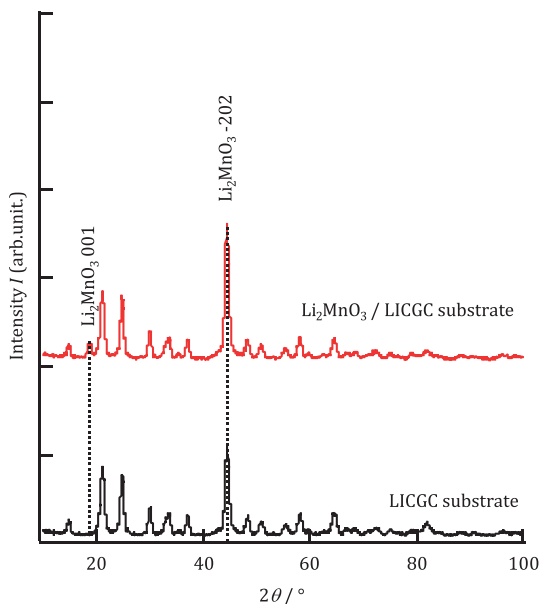


図 2 LICGC 上に作製した Li₂MnO₃ 薄膜の X 線回折パターン

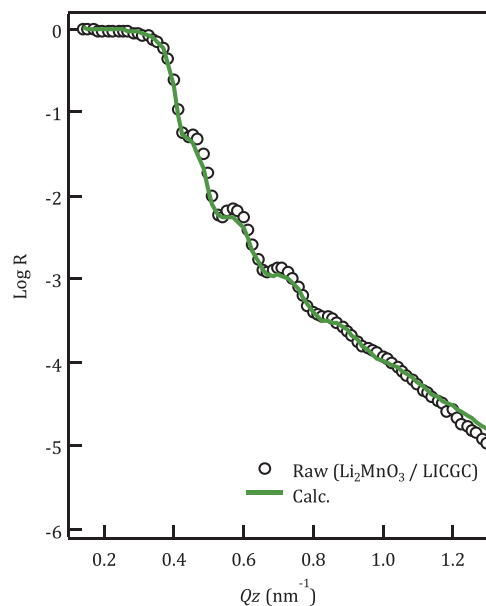


図 4 LICGC 上に作製した Li₂MnO₃ 薄膜の X 線反射率スペクトルとフィッティングカーブ

2. 集電体フリーの場合の電池特性

図5に、18.9 nm-Li₂MnO₃正極を用いて作製した全固体薄膜電池の充放電曲線を示す。初回充電時の4.5 V付近に電位平坦部が観測され、初回充電容量は約600 mAh g⁻¹、初回放電容量は約400 mAh g⁻¹であった。不可逆容量は200 mAh g⁻¹を示した。電位平坦部の存在より、18.9 nm-Li₂MnO₃/LICGC 固体電解質界面において電極活性化が進行し、高容量を発現することを確認した。2サイクル目以降、充放電曲線の形状が変化し、不可逆容量はほとんど観測されなかった。活性化は1サイクル目で完了したと考えられる。4サイクル以降は充放電容量が観測されず、サイクルの途中で短絡したことが分かった。また、充電電位と放電電位間に分極が観測されたため、次項で集電体の積層を検討した。

3. 集電体積層後の電池特性

図6に、集電体 Ti を 18.9 nm-Li₂MnO₃上に積層させた全固体薄膜電池の充放電曲線を示す。初回充電時、明確な電位平坦部は観測されず、スロープ形状に変化した。初回充電容量は約180 mAh g⁻¹であった。初回放電 2.3 V 付近に

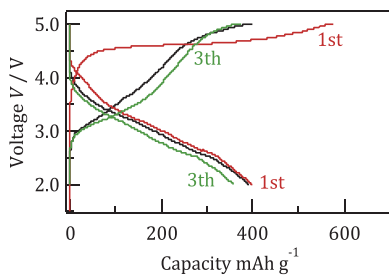


図5 18.9 nm-Li₂MnO₃/LICGC/Li₃PO₄/Li の充放電曲線

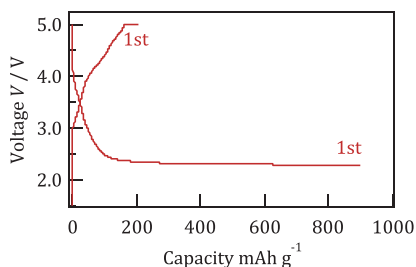


図6 10 nm-Ti/18.9 nm-Li₂MnO₃/LICGC/Li₃PO₄/Li の充放電曲線

800 mAh g⁻¹程度のスロープ領域が観測され、初回放電容量は約900 mAh g⁻¹であった。図7に、集電体 Al を 18.9 nm-Li₂MnO₃上に積層させた場合の充放電曲線を示す。Ti を集電体に用いた系と同様、初回充電時明確な電位平坦部は観測されず、スロープ形状となった。初回充電容量は約200 mAh g⁻¹であった。初回放電 2.3 V 付近に1000 mAh g⁻¹程度の電位平坦部が観測され、初回放電容量は約1800 mAh g⁻¹であった。Ti, Al のいずれの集電体を用いた場合でも、図5に示した正極のみの場合と異なる充放電曲線を示した。集電体の有無で充放電曲線が変わった原因を探るため、正極を用いず全固体薄膜電池を作製した。図8に、10 nm-Al/LICGC/Li₃PO₄/Li の充放電曲線を示す。集電体のみで充放電試験を行った場合でも、初回放電 2.3 V 付近に電位平坦部が観測された。このことから、正極のみの場合と異なる充放電曲線を示した原因として、集電体材料においても、Li との合金化反応などが進行したことが示唆される。

4. 正極厚最適化後の電池特性

前項で、集電体薄膜の反応への寄与が示唆さ

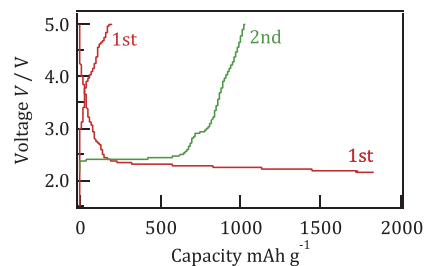


図7 10 nm-Al/18.9 nm-Li₂MnO₃/LICGC/Li₃PO₄/Li の充放電曲線

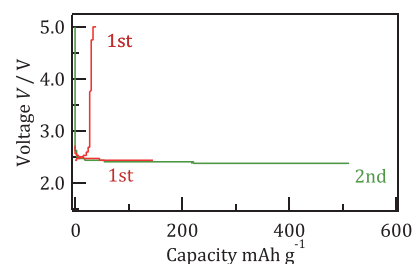


図8 10 nm-Al/LICGC/Li₃PO₄/Li の充放電曲線

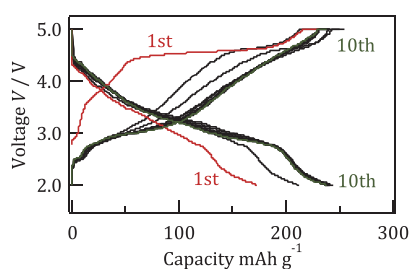


図9 10 nm-Al/35.2 nm-Li₂MnO₃/LICGC/Li₃PO₄/Li の充放電曲線

れたことから、正極膜厚を厚くすることで、集電体/固体電解質間の副反応抑制を試みた。図9に、集電体 Al を 35.2 nm-Li₂MnO₃正極上に積層させた全固体薄膜電池の充放電曲線を示す。初回充電時の 4.5 V 付近に電位平坦部が観測され、初回充電容量は約 250 mAh g⁻¹、初回放電容量は約 170 mAh g⁻¹であった。不可逆容量は 80 mAh g⁻¹を示した。以前報告した、積層型全固体薄膜電池の場合と同様、徐々に放電容量が増加し、サイクル安定性に優れることが明らか

かになった [2]。集電体の副反応を抑制するためには、Li₂MnO₃正極厚に下限があると考えられる。

[今後の研究の方向、課題]

様々な反応解析手法に応用可能な、固体電解質支持型全固体電池の構築に成功した。新たに構築した電池系を用いた、その場解析の測定系開発が今後の課題である。X線吸収分光法、X線光電子分光、X線発光分光法などを用いた、電子構造変化のその場解析手法の構築が望まれる。

[参考文献]

- [1] Y. Kato and R. Kanno *et al*, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016).
- [2] K. Hikima and R. Kanno *et al*, *Chem. Lett.*, **48**, 192-195, (2019).