

(5) ポスター発表

# 強誘電体を用いた Li イオン電池の加速的充電特性

P15

Title English: Accelerated chargeability of Li-ion battery by ferroelectric assist

安井 伸太郎 yasui.s.aa@m.titech.ac.jp

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所/先導原子力研究所

近年、リチウムイオン二次電池の正極活物質であるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ , LCO) の表面へ酸化物微粉末を付着すると繰り返し使用可能なサイクル数が増加することが報告された。その中でも、酸化アルミニウムやチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO) を付着した場合には高速充放電時の容量低下を抑えられ、さらには高速駆動が可能になる。しかし、現状の研究では粉末状の電極活物質を用いているため、電極-電解液界面のみに注目して電気化学反応に対する定量的な調査が行えず、特性向上機構の詳細は未解明のままであった。我々は表面担持手法による特性向上機構の解明に向け、エピタキシャル薄膜電極に着目した。エピタキシャル成長を利用し、電極・LCO のサイズ・配置・結晶方位などをすべて揃えた上で、LCO 薄膜の上部に BTO のナノ粒子を堆積させることにより、電池反応の解析が容易な薄膜電池を作製した。さらに BTO の堆積形態をナノメートル (nm) オーダーの直径のドットあるいは一定の厚さをもつ被覆膜まで連続的に形態を制御することにより、特性向上原理の解明を行った。

本研究では、まず BTO を担持した場合の LCO 表面での電流分布を可視化するため、数値解析法を用いて計算により実験を行った。その結果、BTO と LCO と電解液が接する三相界面と呼ばれる場所に電流が集中することがわかった。このモデルを実験的に再現するため、パルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition) 法を用いて薄膜を作製した。

先行研究を元にして、基板にチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ , STO)、電極としてルテニウム酸ストロンチウム ( $\text{SrRuO}_3$ , SRO) を用い、特定の方位関係を持った正極薄膜を作製した。この薄膜の上部へ、作製条件を適切にコントロールすることによって 2 種類の形態 (「一様被膜」と「ドット堆積」) にて BTO を堆積させた。

作製した 3 種類の薄膜を正極として用いた電池の充放電特性を調査した (図 1)。今回は 1 時間で電池容量を放電しきる電流値を 1C と定義する C レート表記を用いて電流値を表記した。C レート表記では C の前に付く数字が大きくなるほど使用している電流値が大きくなるため、短い時間で充電/放電が終わる (つまり、高速駆動)。まず、BTO を堆積させていない LCO 薄膜において、1C にて 120 mAh/g 程度の放電容量が得られた。また、C レート増加に伴って放電容量が減少する従来通りの挙動を確認した。1C の 50 倍の電流を取り出す 50C 以降は全く電池として機能していないことも分かる。「一様被膜」の結果から、LCO 表面に一様に BTO を堆積させた場合には、高速駆動時の特性が格段に悪化して

いることが示された。一方、「ドット堆積」において 50C および 100C においても 1C 容量の 67% および 50% の容量を出力でき、高速駆動時の特性が劇的に向上していることが分かった。交流電気測定を行った結果、BTO のナノドットを堆積させる事によってリチウムイオンの電極-電解液移動抵抗に相当する抵抗成分が約 1/3 に減少していることが分かった。この抵抗成分の減少は計算による模擬実験の結果から得た BTO と LCO と電解液が接する三相界面における電流集中により、リチウムイオンの界面移動が促進されている効果であると考えられる。

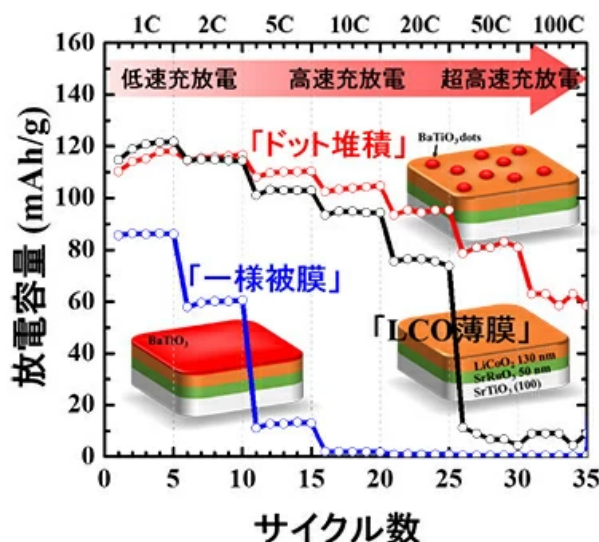


図 1 今回作製した 3 種類の薄膜の段階的に C レートを増加させて充放電を行った際の放電容量の変化。

### [共著者(所属)]

安原 颯(東工大)・寺西 貴志(岡山大)・真島 豊(東工大)・伊藤満(東工大)

### [関連プロジェクト]

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>電子材料研究拠点

### [参考文献]

- [1] S. Yasuhara, S. Yasui *et al.*, Nano Lett., **19**, 1688–1694 (2019).
- [2] S. Yasuhara, S. Yasui *et al.*, J. Power Sources, **441**, 227194–1–8 (2019).
- [3] S. Yasuhara, S. Yasui *et al.*, Electrochem. Commun., **109**, 106604–1–4 (2019).

### [関連WEB]

- [1] <https://www.msl.titech.ac.jp/~itohlab/>
- [2] <https://www.titech.ac.jp/news/2019/043711.html>