

PLD 法を用いたリチウムイオン電池正極・負極材料の
エピタキシャル薄膜作製に関する考察

Fabrication of epitaxial thin films of lithium ion battery anode and cathode materials
deposited by using pulsed laser deposition

東北大 WPI-AIMR¹, 東大新領域², トヨタ自動車³ ○白木 将¹, 熊谷 明哉¹, 高木 由貴¹

大木 栄幹^{2,3}, 清水 亮太¹, 鈴木 竜¹, 大澤 健男¹, 一杉 太郎¹

WPI-AIMR, Tohoku University¹, The University of Tokyo², TOYOTA³

○S. Shiraki¹, A. Kumatani¹, Y. Takagi¹, H. Oki^{2,3}, R. Shimizu¹, T. Suzuki¹, T. Ohsawa¹, T. Hitosugi¹

E-mail: shiraki@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

【緒言】 LiMn_2O_4 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は安価、安全性の面からそれぞれリチウムイオン二次電池用の正極、負極材料として着目されている物質である。我々はパルスレーザー蒸着法(PLD)を用いて、これら活物質の高品質なエピタキシャル薄膜の作製を目指した研究を行っている。一般に、PLD 法では原料ターゲットと作製する薄膜の成分元素の組成ずれが小さく、良質な薄膜を精度良く作製することができるが、リチウムを含んだ酸化物の薄膜作製では薄膜中のリチウム量の制御に関し不明な点が多い。本研究では、PLD を用いて LiMn_2O_4 ならびに $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のエピタキシャル薄膜を作製し、蒸着時の酸素分圧依存性から Li がどのように薄膜中に取り込まれ、Li 以外のカチオンの価数、薄膜の構造がいかんして決まるのかを調べた。

【実験】 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ターゲット、 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板を用いてマンガン酸リチウムエピタキシャル薄膜(LMO)を作製し、XRD、ラマン分光法、ICP 発光分光法により評価した。成膜中の基板温度依存性ならびに酸素分圧依存性を調べ、作製した薄膜の大気アニールの効果についても検討を行った。

【結果】基板温度 700°C 、酸素分圧 1×10^{-3} Torr の条件で作製した薄膜の XRD の結果を Fig.1 に示す。 $1.0 \times 10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr の広い酸素分圧条件下で LiMnO_2 の(101)配向膜が得られ、作製した薄膜を大気中にて 700°C で加熱することで LiMn_2O_4 の(111)配向膜が得られた。また、基板に飛来する Li と Mn の原子数比を調べたところ、蒸着時の酸素分圧が大きくなるに従い Li/Mn 比は小さくなったが、 LiMnO_2 と LiMn_2O_4 に相当する Li/Mn 比とは大きく異なることが分かった。以上、 LiMn_2O_4 の同一ターゲットから LiMnO_2 と LiMn_2O_4 のエピタキシャル薄膜を作製することができ、酸素分圧が Mn の価数と薄膜の構造を決める最も重要なパラメータであることが分かった。講演では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結果と合わせて総合的に考察を行う。

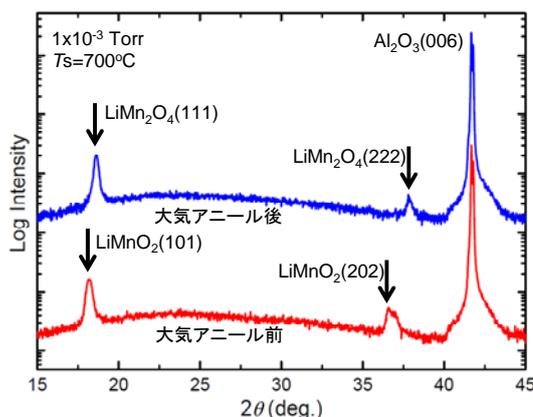


Fig. 1 XRD patterns of LiMnO_2 (lower) and LiMn_2O_4 (upper) thin films.

本研究は、最先端研究開発支援プログラム：高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基盤研究(中心研究者：水野哲孝)、トヨタ自動車の支援を受け行われた。