

全固体リチウム電池の酸化物電解質/電極界面におけるイオン伝導特性

Li ion conduction properties at electrolyte/electrode interface for all-solid-state batteries

○白木将¹、春田正和²、鈴木竜¹、高木由貴¹、清水亮太¹、一杉太郎¹ (1. 東北大 AIMR、2. 同志社大)

°Susumu Shiraki¹, Masakazu Haruta², Toru Suzuki¹, Yoshitaka Takagi¹,

Ryota Shimizu¹, Taro Hitosugi¹ (1. Tohoku University, 2. Doshisha University)

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

[はじめに] 全固体リチウム電池における固体電解質/電極界面の界面抵抗を低減することが急務である。そのため、界面抵抗発生メカニズムの解明が不可欠である。そこで本研究では、薄膜作製技術を活用して結晶構造や配向、接合面積が規定された電解質/電極界面を作製し、界面抵抗の定量評価を行った。清浄な理想界面におけるイオン伝導特性の評価から、界面抵抗低減手法の確立を目指す。

[実験] 全固体薄膜電池を真空プロセスにより作製した。まず、集電体として(111)配向した Au 薄膜を Al_2O_3 (0001)基板上に作製した。その後、正極材として c 軸配向した LiCoO_2 (LCO)薄膜をパルスレーザー堆積(PLD)法により作製した。次に、固体電解質として Li_3PO_4 (LiPON)を RF スパッタにて堆積した。LiPON はスパッタターゲットと基板の位置関係を on-axis と off-axis の場合で成膜した(挿入図)。最後に、負極として Li 金属薄膜を加熱蒸着法により作製した。これら全ての成膜プロセスには、各成膜室を超高真空の搬送経路で接続したシステムを用い、界面の清浄性を保つために一度も大気暴露することなく電池構造を構築した。

[結果と考察] 図 1(a)に on-axis で成膜した LiPON 電解質を有する薄膜電池におけるインピーダンススペクトルを示す。充電状態($V_{oc}=4.2$ V)では高周波領域の電解質抵抗に起因する円弧に加え、低周波領域に界面抵抗に起因する円弧が観測された。作製した薄膜電池の活性化領域(0.2 mm^2)を考慮して界面抵抗を導出すると $880 \Omega\text{cm}^2$ であった。次に、LiPON 成膜時における接合界面へのスパッタダメージを軽減し、界面抵抗の減少を狙って off-axis 配置での成膜を行った。図 1(b)に示すように、off-axis で作製した薄膜電池では、界面抵抗による低周波領域の円弧が小さくなった。導出した界面抵抗は $8.6 \Omega\text{cm}^2$ と

驚くほど小さな値であった。すなわち、作製プロセスによって界面抵抗が大きく変化することが分かった。また、これほど界面抵抗が小さい LiPON/LCO 界面では、硫化物電解質/LCO 界面で報告されているような空間電荷層の影響は無視できると考えられる。

[謝辞] 本研究はトヨタ自動車、JST-ALCA および科研費の支援を受けて行われた。

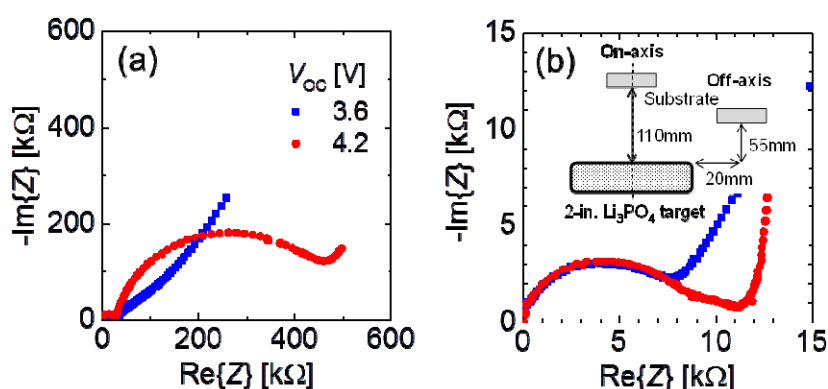


図 1 (a)on-axis および(b)off-axis で作製した LiPON/LCO 界面のインピーダンス測定結果