

PLD で成膜した Li_3PO_4 固体電解質/ LiCoO_2 電極界面のイオン伝導

Ion conductivity across $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$ interfaces fabricated using PLD

°白木 将¹、鈴木 竜¹、河底 秀幸¹、清水 亮太¹、白澤 徹郎²、一杉 太郎^{1,3}

(1.東北大 AIMR、2.東大物性研、3.東工大理工)

°Susumu Shiraki¹, T. Suzuki¹, H. Kawasoko¹, R. Shimizu¹, T. Shirasawa², T. Hitosugi^{1,3}

(1. AIMR, Tohoku University, 2. ISSP, Univ. Tokyo, 3. Tokyo Tech)

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

[はじめに] 正極、負極および電解質のすべてが固体で構成される全固体リチウム電池は、安全性の面から次世代の高性能蓄電池として期待されている。しかしながら、実用化に向けては様々な問題があり、特に固体電解質/電極界面の界面抵抗を低減することが急務である。我々はコバルト酸リチウム LiCoO_2 (LCO) の表面に RF スパッタで窒素添加したリン酸リチウム Li_3PO_4 (LPO) 固体電解質を成膜し、極めて低い界面抵抗を示す全固体薄膜電池を作製することに成功した[1]。また、ArF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法(ArF-PLD)による固体電解質 LPO 薄膜においても、スパッタ成膜時と同等の低い界面抵抗を得ることができた[2]。本研究では、さらに低い界面抵抗の実現と界面抵抗発生のメカニズム解明を目指し、アルゴンガス雰囲気下で LPO 薄膜を作製し、LPO/LCO 界面のイオン伝導特性評価を行ったので報告する。

[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、正極として c 軸配向した LCO 薄膜を KrF-PLD により作製した。次に、固体電解質として LPO を ArF-PLD にて、アルゴンガス分圧 1×10^{-2} Torr で堆積した。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。

[結果と考察] 図(a)に薄膜電池の充放電曲線を示す。3.9 V に LCO への Li イオンの挿入脱離を示す特徴的なプラトーが観測された。また、1-3 サイクルで曲線の形状に大きな変化はなく、充放電サイクルによる劣化はほとんどないことが分かった。図(b)にインピーダンス測定の結果を示す。充電状態 ($V_{oc} = 4.3$ 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。各円弧の大きさから導出した LPO のバルク抵抗は、 5.1×10^{-7} S/cm、界面抵抗は $12.4 \Omega\text{cm}^2$ であった。真空環境下での LPO 成膜に比べて、アルゴンガス雰囲気下で成膜した LPO と LCO 界面では、再現性良く低い界面抵抗が得られ、良好な接合界面が形成されていると考えられる。

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

[1] M. Haruta *et al.*, Nano Lett. 15 (2015) 1489. [2] 白木ら、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会

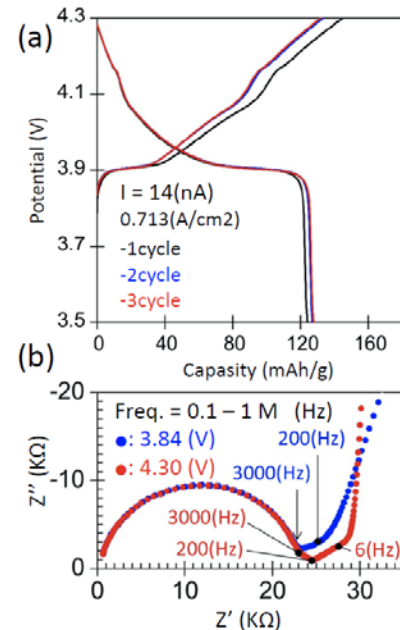


図 (a) 充放電曲線 (b) LPO/LCO 界面のインピーダンス測定結果