様々な表面形状を有する $LiCoO_2$ エピタキシャル薄膜の高速充放電特性

High rate performance of $LiCoO_2$ epitaxial thin films with various surface morphologies

東京工業大学 ○(M2)安原颯，安井伸太郎，谷山智康，伊藤満

Tokyo Institute of Technology, ○Sou Yasuhara, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, Mitsuru Itoh

E-mail: yasuhara.s.aa@m.titech.ac.jp

【緒言】リチウムイオン二次電池は非常に優れた二次電池であり世界中で幅広く用いられているが、高速充放電時に容量が大幅に低下するという問題を抱えており、その問題を解決しようという試みは数多くなされている。しかし、正極-電解質界面の状態と高速充放電特性の関係は未だ不明瞭である。そこで我々のグループは、$LiCoO_2$ エピタキシャル薄膜を用いて、その界面状態が高速充放電特性に及ぼす影響を調査した。

【実験方法】Pulsed Laser Deposition 法を用いて(100)c$SrRuO_3$//$SrTiO_3$ 基板上に $LiCoO_2$ を堆積させた。ターゲットには Li20%過剰の $Li_{1.2}CoO_2$ を用いた。$LiCoO_2$ 堆積時の基板温度を 630, 580, 530, 480 度に変化させて表面形状をコントロールした。作製した薄膜をそれぞれ LCO-630, LCO-580, LCO-530, LCO-480 と呼ぶこととする。得られた薄膜の構造評価には HR-XRD(Rigaku, Smartlab)、表面形状観察には SEM(Hitachi, S-4800)を用いた。また、電気化学測定には負極にリチウム、電解質に $LiPF_6$(EC:DEC=3:7)を用いたコインセルを作製し、段階的に充放電電流値を増加させる C レート特性評価(1,2,5,10,1C, 各レートで 5 回ずつ測定)を行った。

【結果と考察】HR-XRD の結果から、LCO-580,-530,-480 において(104)配向した $LiCoO_2$ 単相である事が分かった。また、LCO-630 では $LiCoO_2$ に加えて Co_3O_4 のピークが確認され、$LiCoO_2$ の部分的分解が示唆された。これは成膜時の Li 揮発が原因であると考えられる。また、各サンプルの表面 SEM 像を図 1 に示す。堆積時の基板温度が上昇するにつれ、$LiCoO_2$ がアイランド状に成長することがわかった。また、基板の方位とエピタキシャル関係から各アイランドの成長壁は $LiCoO_2$ の(110)または(001)だと分かった。次に放電容量の 2 回目の 1C-1 サイクル目(トータルで 21 回目)で規格化した C レート特性の結果を図 2 に示す。その結果、容量の減衰率は表面形状によって大きく異なることがわかった。これは Li イオンの界面移動速度によるもので、(104)よりも(110)の移動抵抗が低いことに起因していると推測した。当日は高速充放電特性と表面状態との関係について議論する予定である。

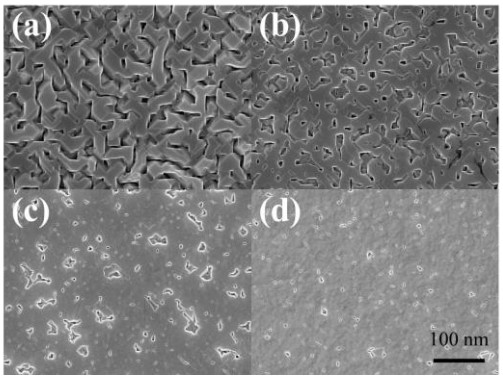

Fig. 1 Plan-view SEM images of (a)LCO-630, (b)LCO-580, (c)LCO-530, (d)LCO-480 thin films.

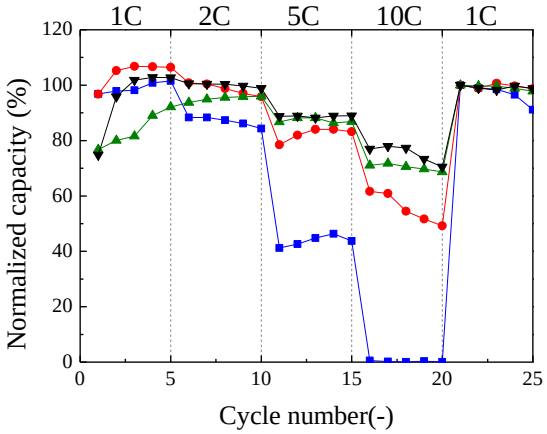

Fig. 2 Normalized capacities of LCO-630(black), LCO-580(green), LCO-530(red), LCO-480(blue) thin films with measurement sequence of 1C - 2C - 5C - 10C - 1C (5 times each C-rate).

© 2017年 応用物理学会