

スパッタリング法を用いたマグネシウム固体電解質薄膜の作製と特性評価

Preparation and Characterization of Magnesium Solid Electrolyte Thin Films by Sputtering Method

パナソニック株式会社 ○藤ノ木紀仁, 辻田卓司, 富山盛央

Panasonic Corporation, ○Norihito Fujinoki, Takuji Tsujita, Morio Tomiyama

E-mail: fujinoki.norihito@jp.panasonic.com

【諸言】

マグネシウム二次電池は、高い理論容量密度を持ち、安全性が高く、資源量が豊富であるという利点から、リチウムイオン二次電池を超える二次電池として実用化が期待されている。しかし、二価であるマグネシウムイオンは、固体中に含まれるアニオンとの静電相互作用が大きく、固体電解質中での拡散が極めて遅いため、そのイオン伝導率が小さいことが課題である¹。そこで本研究では、母構造としてオリビン構造を有する珪酸マグネシウム(Mg_2SiO_4)に着目し²、スパッタリング法を用いた固体電解質薄膜の作製を行い、マグネシウムの一部をジルコニウム又はカルシウムで元素置換することにより、活性化エネルギーを低下させ、高いイオン伝導率を示すことを見出したので報告する。

【実験手法】

固体電解質薄膜の作製には高周波マグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲット材料として、珪酸マグネシウム(Mg_2SiO_4)と、珪酸ジルコニウム(ZrSiO_4)又は珪酸カルシウム(Ca_2SiO_4)を用いた。スパッタガス $\text{Ar}+\text{O}_2(5\%)$ 、スパッタガス圧 0.65Pa、スパッタパワー 100~300W、基板温度は室温の条件でスパッタすることで、Pt 電極が形成された基板上に厚さ約 400nm のアモルファス状の $\text{Mg}_x(\text{Zr,Ca})_y\text{SiO}_z$ 固体電解質を作製した。各ターゲットのスパッタパワーを適宜調整することで、置換比率 $y/(x+y)$ を制御した。作製した固体電解質薄膜のイオン伝導率を、交流インピーダンス法を用いて、不活性ガス雰囲気中において試料の温度を変えながら測定を行った。

【実験結果】

Fig. 1 に、作製した $\text{Mg}_x(\text{Zr,Ca})_y\text{SiO}_z$ 固体電解質の置換比率 $y/(x+y)$ とイオン伝導の活性化エネルギーの関係を示す。マグネシウムの一部をジルコニウム又はカルシウムで元素置換することに伴い、活性化エネルギーの大幅な低下が見られた。Fig. 2 に、作製した $\text{Mg}_x(\text{Zr,Ca})_y\text{SiO}_z$ 固体電解質の温度とイオン伝導率の関係を示す。元素置換を行うことで比較的低温領域においても高いイオン伝導率を示した。ジルコニウムで置換した場合、2 価のマグネシウムイオンの一部が、4 価の金属イオンで置換されることにより、電荷補償原理に基づき、マグネシウムサイトの一部に空孔欠陥が形成されることで、イオン伝導率が向上したと考えられる。また、カルシウムにおいては、マグネシウムイオンのイオン半径よりも大きな同価数の金属イオンで置換されることによって、配位多面体の格子サイズを拡げ、マグネシウムイオンが移動する拡散経路が拡大されたためであると考えられる。

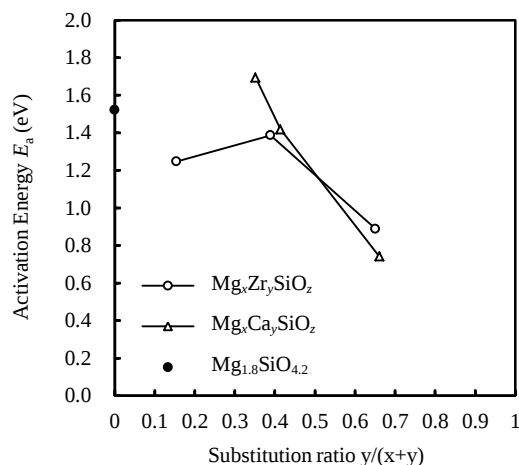


Fig. 1. Activation energy as a function of substitution ratio $y/(x+y)$ of $\text{Mg}_x(\text{Zr,Ca})_y\text{SiO}_z$.

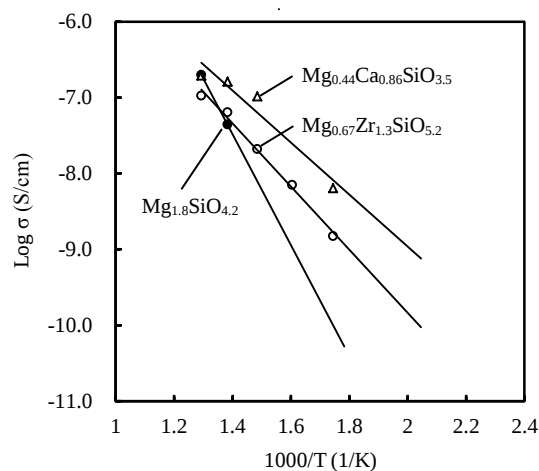


Fig.2. Temperature dependency of conductivities for $\text{Mg}_x(\text{Zr,Ca})_y\text{SiO}_z$ solid electrolyte thin films.

(1) N. Imanaka, Y. Okazaki, and G. Adachi, *Electrochem. Solid St. Lett.* **3**, 327 (2000).

(2) D.L. Farber, Q. Williams, and F.J. Ryerson, *J. Geophys. Res.* **105**, 513 (2000).