$Li_3PO_4/LiCoO_2$ 界面における大きな界面抵抗をアニールにより低減する

Reducing the interface resistance at $Li_3PO_4/LiCoO_2$ interfaces by annealing

東工大物質理工 [1]、JST さきがけ [2]
○(M2)小林 成 [1]、清水 亮太 [1,2]、渡邊佑紀 [1]、西尾 和記 [1]、一杉 太郎 [1]
Tokyo Tech [1], JST-PRESTO [2]
°Shigeru Kobayashi [1], Ryota Shimizu [1,2], Yuki Watanabe [1], Kazunori Nishio [1], Taro Hitosugi [1]
E-mail: kobayashi.s.az@m.titech.ac.jp

[序]: 次世代電池として期待される全固体電池のさらなる高出力化に向けて、正極/固体電解質界面における電荷移動抵抗の低減が課題となっている。このような中で我々は、全真空プロセスによりガス吸着汚染のない清浄界面を作製することにより、極めて低抵抗な $Li_3PO_4/LiCoO_2$ 界面の形成(8.6 Ωcm^2)に成功している[1]。さらに、$LiCoO_2$ 清浄表面に対して様々なガスを曝露し、大気中の H_2O が界面抵抗上昇を引き起こすことを明らかにした[2]。本研究では、この H_2O 吸着後の界面抵抗上昇を回復するプロセスの開発を目指し、アニール処理の効果を調べた。

[実験]: 全真空プロセスで搬送・成膜が可能なシステムを用いて薄膜電池素子を作製した。Al_2O_3(0001)基板上に、(111)配向 Au 集電体、(001)配向 $LiCoO_2$ 正極、Li_3PO_4 固体電解質、Li 負極を順に堆積し、薄膜電池素子を作製した(Fig. 1)。$LiCoO_2$ 堆積後、高真空下(背圧: 5×10^{-6} Pa)において純 H_2O ガスを 200 Pa 導入して 30 min 放置し、再度真空排気して H_2O 曝露操作を行った。作製した薄膜電池素子を Ar 雰囲気のグローブボックスへ搬送し、界面の高抵抗化抑制のためのアニール処理として、150°C、60 分間加熱した。室温まで冷却した後に、電気化学評価を行った。

[結果]: Figure 2 に「H_2O 曝露なし(黒)」、「H_2O 曝露のみ(青)」、「H_2O 曝露+アニール処理(赤)」の各薄膜電池のサイクリックボルタンメトリ測定結果を示す。Li 脱挿入反応に由来する~3.9 V 付近の酸化還元電流値が、アニール処理を施すと 20 nA から 180 nA へと上昇し、「H_2O 曝露なし」のものと遜色ないことがわかった。電気化学インピーダンス測定から算出される界面抵抗値も 180 Ωcm^2 から 12 Ωcm^2 へと大幅に減少し、「H_2O 曝露なし」のもの(15 Ωcm^2)と同等の極めて低い値を示した。なお、H_2O 曝露直後の真空アニール処理(200°C, 60 min)や Li_3PO_4 成膜後の段階でのアニール処理(150°C, 60 min)では界面抵抗値は>150 Ωcm^2 であり、改善の効果は見られなかった。従って、Li 負極まで蒸着された「電池構造でのアニール処理」が鍵であることがわかった。以上より、電池アニール処理による低抵抗界面の形成に成功した。

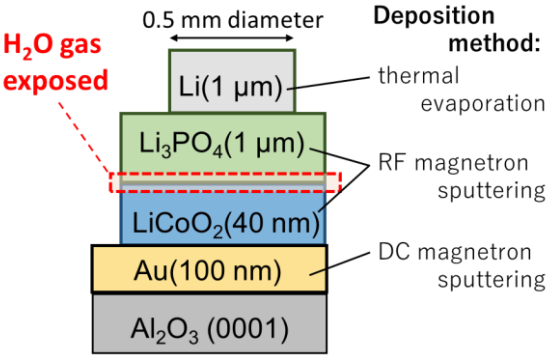

Figure 1. Schematic illustration of H_2O exposed battery. Deposition methods are listed for each thin film in the right side.

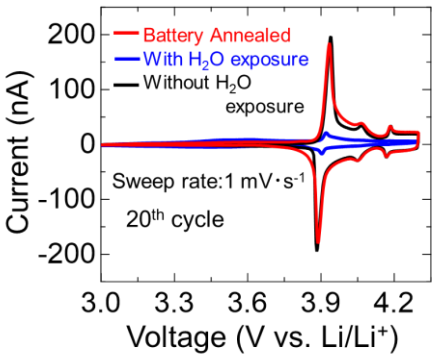

Figure 2. Cyclic voltammogram for devices fabricated without H_2O exposure (black), with H_2O exposure (blue). The red curve shows the cyclic voltammogram after annealing the battery.

参考文献

[1]: M. Haruta, T. Hitosugi, *et al.*, *Nano Lett.*, **15**,1498-1502 (2015).
[2]: 小林 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 18p-223-14 (2018).