

TiS₂ を正極とする薄膜リチウム二次電池

日立中研 宮内克己, 兼堀克一, 工藤徹一

1. 緒言

マイクロエレクトロニクス発展による電子機器の小形化, 多様化に伴って, これらを駆動させる超小形, 高信頼性の電池が強く望まれている。これに応えるため, 充放電可能な薄膜リチウム電池を取上げ, その基本特性を確認した。

2. 薄膜リチウム二次電池の構造および性能

本薄膜電池の正極は, 化学気相法でガラス基板上に形成された二硫化チタン (TiS₂) 薄膜で, 図1に示すようにリチウムイオンの容易拡散方向が基板面と垂直となるよう結晶配向が制御されている。このTiS₂ 薄膜中のみかけのLi⁺イオン拡散係数は $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ である。イオン伝導層はケイ・リン酸リチウム系の非晶質固体電解質で, 高周波スパッタ法により正極上に形成される。本組成物は, 非晶質であるため結晶質に比してイオン伝導度が図2に示すように室温で $5 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ と大きく, 内部抵抗の減少に寄与している。さらに, この上へ金属リチウム負極を真空蒸着法で積層し, 電池本体が構成される。

充電状態の電池開路電圧は2.5Vである。放電すると負極のリチウムがイオン伝導層を通過して正極に遷し, 層間化合物 Li_xTiS_2 を生成する。その限界値1のとき, 電圧は1.9Vとなるが, この間の放電容量は, 正極膜厚を $20 \mu\text{m}$ とした場合, 電極 1 cm^2 当り約 1 mAh であった。また, 電流密度 $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ における充放電繰返し特性を調べたところ, 図3に示したように, 放電深度が20%のときでは2000回以上の寿命が確認された。この結果は, 溶液型電池で問題とされてきた負極のデンドライト成長が本薄膜電池系ではほぼ完全に抑止されたことを示唆する。容量劣化の原因は, 未だ不明である。

本薄膜電池は, 単体としての用途も当然あるが, 他の素子と複合化したときその特徴が最もよく活かされると思われる。容量増加, 封止技術などが今後の課題である。

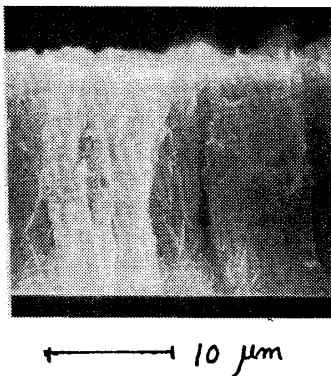


Fig. 1 TiS₂ 薄膜の破断面SEM写真

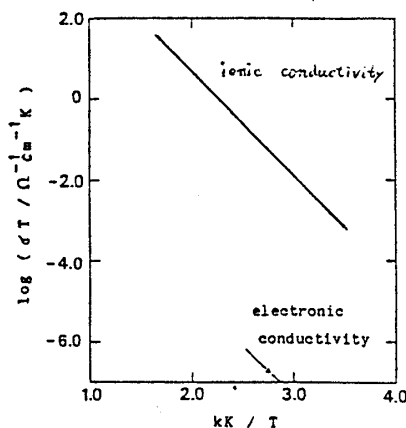


Fig. 2 Electrical properties of $\text{Li}_{0.36}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ film

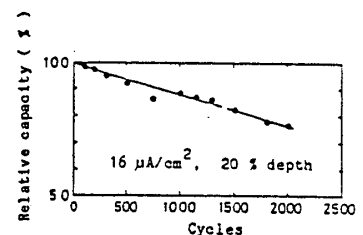


Fig. 3 Deterioration in discharge capacity