

出國報告（出國類別：實習）

「赴日本名古屋大學進行薄膜鋰電池  
製造技術研究實習」出國報告

服務機關：核能研究所

姓名職稱：詹德均 副研究員

派赴國家：日本

出國期間：101年9月21日~101年11月9日

報告日期：101年12月6日

# 摘要

本次奉派於9月21日至11月09日期間赴日本名古屋大學材料工程系入山恭壽 (Yasutoshi Iriyama)教授的實驗室進行全固態薄膜鋰電池製造技術研究實習。在大學的全固態薄膜鋰電池研究團隊中以日本的團隊最為出色，尤其是名古屋大學的Iriyama教授，不論是電池的製造技術或是新材料的開發，均有出色的成果。此次公差與入山教授的實驗室進行技術交流及測試研究，實地實習訓練並了解全固態薄膜鋰電池製造技術的各項研究發展。實習期間學習的研究項目包括：脈衝雷射沉積(Pulsed laser deposition, PLD)技術、電化學交流阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)量測分析、全固態薄膜鋰電池設計組裝、全固態薄膜鋰電池充放電效能量測分析、ZView軟體阻抗分析及電池系統等效電路模擬研究，並蒐集固態電池測試平台架構及相關技術資料，有助於本所在全固態薄膜鋰電池研究規劃及相關領域技術開發，並就未來學術交流之議題進行研討，對於本所後續拓展全固態薄膜鋰電池研發工作，以及建立全固態薄膜鋰電池國際合作關係，有相當裨益。

# 目 次

摘 要	i
一、目 的	1
二、過 程	2
三、心 得	4
四、建 議 事 項	29
參 考 文 獻	30

# 一、目的

爲了面對全球暖化和石化能源短缺的挑戰，能源的轉換和儲存是非常重要的，而其新材料的開發則是關鍵。由於可攜式電子產品的日益需求，帶動了固態電池技術的進步，其中薄膜鋰電池能提供高儲能密度、可撓式、重量輕的設計，而且其壽命較其他電池爲久。但現階段薄膜鋰電池效能及成本非理想，難以普及。因此本組計畫整合可撓式薄膜鋰電池與太陽能電池製程之前瞻研發，根據本所目前現有捲對捲式電漿製程設備雛型進一步開發出符合薄膜鋰電池製程之設備，並藉由實際的元件製作及驗證完成產業化評估的驗證，希望藉由開發整捲可撓式電漿製程技術來達到降低生產成本的要求。另一方面，將薄膜鋰電池與現有之薄膜太陽能電池結合，整合爲兼具發電與儲能雙功能之智慧窗，提升整體附加價值，加速實現太陽光電與建築結合應用普及化之可能性。除此之外，爲了降低整體元件製程成本也將進行評估可撓式薄膜鋰電池與可撓式薄膜太陽能電池整合成一體製程之整體產業解決方案，進而達成本所綠色節能目標。

因此本組電漿薄膜技術在節能環境應用計畫將整合薄膜電池及可撓式生產技術，以可撓曲性基材爲傳輸媒介，結合固態薄膜電池儲能效益，製作出超輕薄、可撓曲、安全性高、電能量密度優、無漏液的全固態二次電池，應用在軟性電子元件，對台灣未來產業升級扮演關鍵性的角色。在大學的研究團隊中以日本的團隊最爲出色，尤其是名古屋大學的Iriyama教授，不論是電池的製造技術或是新材料的開發，均有出色的成果。經以email詢問，Iriyama教授表示非常歡迎本所派人至其實驗室作短期研究。爲能習得最先進之薄膜鋰電池製造技術，並與國際頂尖研究團隊保持接觸，來發展本所在薄膜儲能元件之研究開發，本人奉派自9月21日至11月9日前往Iriyama教授的實驗室研習50日，除了可學習薄膜鋰電池製造技術，並藉由此機會交流互動，減少本所研發摸索的時間及討論未來合作的空間，加速本所在可撓式薄膜儲能元件之研究開發。

## 二、過 程

本次公差時間含去程及回程共50天，此行主要是前往日本名古屋大學材料工程系入山恭壽(Yasutoshi Iriyama)教授的實驗室進行全固態薄膜鋰電池製造技術研究實習，本所已於今年中建立固態電解質LiPON的鍍膜系統以及離子導電度的量測設備，目前這套設備已穩定運轉且有不錯之成果，但對其他陰陽極薄膜和全固態電池則未有任何經驗，因此本次派將以全固態薄膜鋰電池製造和電化學特性量測為主要學習目標，期望習得這些技術後，能在本所建立相關的實驗室。

本次出國公差自101 年9 月21日至97 年11 月09 日共計50天，行程及每週工作紀要如表1所示。

表1 行程及每週工作紀要表

日期	工作重點
1st week (9/21~9/27)	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 往程: 台北—名古屋</li><li>2. 辦理到訪之相關行政手續</li><li>3. 與Iriyama教授討論初步工作規劃</li><li>4. 見習glove box操作</li></ol>
2st week (9/28~10/4)	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 研讀薄膜鋰電池相關論文</li><li>2. Iriyama教授講授陰極材料LiCoO<sub>2</sub>電化學特性</li><li>3. 學習PLD系統操作</li><li>4. 濺鍍Ti/Pt current collector</li></ol>
3st week (10/5~10/11)	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 研讀薄膜鋰電池相關論文</li><li>2. 以PLD沉積LiCoO<sub>2</sub>薄膜(<math>\lambda = 266 \text{ nm}</math>, FWHM= 15 nm, 600°C)</li><li>3. 學習LiCoO<sub>2</sub>薄膜電化學特性量測</li><li>4. 研讀Multichannel Potentiostats操作手冊</li></ol>
4th week (10/12~10/18)	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 研讀薄膜鋰電池相關論文</li><li>2. 以PLD沉積LiCoO<sub>2</sub>薄膜(<math>\lambda = 266 \text{ nm}</math>, FWHM= 5 nm, 600°C)</li><li>3. 濺鍍Ti/Pt current collector</li><li>4. 量測LiCoO<sub>2</sub>薄膜電化學特性</li></ol>

<p>5th week (10/19~10/25)</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 研讀薄膜鋰電池相關論文</li> <li>2. 與Iriyama教授討論電化學特性量測結果</li> <li>3. 以PLD沉積LiCoO<sub>2</sub>薄膜(<math>\lambda = 266 \text{ nm}</math>, FWHM= 5 nm, 700°C)</li> <li>4. 濺鍍LiPON固態電解質</li> </ol>
<p>6th week (10/26~11/1)</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 研讀ZView 模擬軟體操作手冊</li> <li>2. 全固態薄膜鋰電池製作</li> <li>3. 全固態薄膜鋰電池電化學特性量測</li> <li>4. 量測資料整理</li> </ol>
<p>7th week (11/2~11/8)</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 研讀ZView 模擬軟體操作手冊</li> <li>2. 以ZView 模擬軟體模擬EIS等效電路</li> <li>3. 整理及製作簡報資料</li> <li>4. 向Iriyama教授及實驗室全體人員簡報7週研究成果</li> </ol>
<p>11/9</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 實習結束</li> <li>2. 11/9辦理退宿手續</li> </ol>

## 三、心得

### (一) 脈衝雷射沉積系統 (Pulsed Laser Deposition, PLD)

脈衝雷射沉積製程係利用高功率脈衝雷射光束，經聚焦後入射至真空腔內的靶材上，使得靶材表面因大量吸收電磁輻射能量而瞬間氣化，形成一團具有高動能的電漿羽狀物(plasma plume)，噴射至待鍍膜的基板上，形成薄膜沉積。由於脈衝雷射照射，使靶材表面的快速加熱導致靶材的組分元素或化合物在無視各個的蒸發點的情況下一致蒸發，使基板上薄膜的成分比例幾乎與原靶材相同，因此特別適用於多元複合材料或摻雜材料之鍍膜，另由於雷射蒸發出來的分子，具有很高的動能，可降低基板溫度及促進薄膜的生長，使其具有極佳的磊晶性質。

PLD 的機制牽涉到非常複雜的物理現象，雷射脈衝的參數和靶材的物質特性都會影響其機制。一般而言 PLD 可依分為以下幾個階段：

- (1). 雷射光與靶材的交互作用
- (2). 雷射剝蝕(laser ablation)物質的動態
- (3). 成核(nucleation)與薄膜成長

#### 1. 雷射光與靶材的交互作用

當雷射光聚焦於靶材表面的瞬間，大量電子被雷射光激發產生自由電子，當自由電子密度達到臨界值(約  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )時，產生電漿雲形式從材料表面噴出；同時隨時間演變，部分被激發的電子將能量傳給晶格而使材料快速升溫，達到汽化溫度，而使物質從靶材分離出來。

#### 2. 雷射剝蝕物質的動態

根據氣體動力學的定律，雷射剝蝕的材料會與入射雷射成特定夾角的方向以散射峰化(forward peaking)的方式噴射而出，其分散的角度與雷射聚焦點大小與電漿雲溫度有很大的關係，進而影響沉積膜的均勻性。

#### 3. 成核與薄膜成長

將待鍍基板置於剝蝕物質飛行的方向，使被剝蝕的物質撞擊基板表面，可能將基板表面的部分原子擊發，與入射的被剝蝕物質在基板上方產生一個碰撞區，此區域為最佳成核區域，持續供給被剝蝕的物質，即可使薄膜逐漸成長。

脈衝雷射沉積技術提供一個簡易的鍍膜方式，其保留靶材化學計量比的特性避免繁雜的靶材成分調整的步驟，因此特別適用於多元複合材料或摻雜材料之鍍膜，另由於雷射蒸發出來的分子，具有很高的動能，可降低基板溫度及促進薄膜的生長，使其具有極佳的磊晶性質。

## (二) 鋰鈷氧(LiCoO<sub>2</sub>)薄膜

LiCoO<sub>2</sub> 為目前商業化鋰離子二次電池量產最主要的正極材料，可分為兩種：一為低溫合成(350 °C)的 LiCoO<sub>2</sub>(LT-LiCoO<sub>2</sub>)，為尖晶石結構；另一為高溫合成(800~900 °C)的 LiCoO<sub>2</sub>(HT- LiCoO<sub>2</sub>)，為層狀結構。因結構不同，導致其電化學性質也截然不同。由於 HT- LiCoO<sub>2</sub> 為高溫合成，在反覆充-放電過程中，其結構穩定性可能比 LiCoO<sub>2</sub> 佳，所以目前商品大都以 HT- LiCoO<sub>2</sub> 為正極材料。LiCoO<sub>2</sub> 正極材料的理論電容量為 274 mAh/g。

與常規鈷酸鋰晶體結構相比，LiCoO<sub>2</sub> 薄膜多是擇優取向生長的晶體結構，隨著薄膜厚度增加或者退火處理溫度的提高，晶體會出現或多或少的取向隨意性。研究發現具有(101)/(104)取向晶面比(003)晶面的 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜顯示出更好的電化學性能，這是由於 C 軸定向的膜由於電荷轉移電阻大和垂直襯底方向的擴散係數小，電化學性能並不理想。LiCoO<sub>2</sub> 是一種具有空穴導電的半導體，薄膜厚度一般在幾個微米以下，因此鈷酸鋰薄膜電極中不加入導電劑，仍能表現出良好的電化學性能。鈷酸鋰薄膜電極的理論容量為 68.9 μAh/(cm<sup>2</sup>·μm)，電壓在 3.6 V 左右。

美國 Lawrence Berkley National 實驗室使用 PLD 在不銹鋼薄片製備鈷酸鋰薄膜電極，比容量為 62 μAh/(cm<sup>2</sup>·μm)，迴圈壽命只有 300 次左右。這可能是由於不銹鋼薄片與鈷酸鋰薄膜附著性差，在反復充放電過程中薄膜發生脫落或者薄膜結構被破壞所致。通過在基板上沉積 Ti 來增加薄膜附著強度，Iriyama 等在 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜上沉積 MgO



層，使電極表面結構穩定性增加，從而使  $\text{LiCoO}_2$  薄膜的電化學性能增強。Vasanthi 表示基板溫度提高，可明顯減少薄膜中孔洞的數量，從而提高薄膜的電化學性能。採用 PLD 方法在不銹鋼基板上製備的  $\text{LiCoO}_2$  薄膜，是非 C 軸取向的；若鍍在  $\text{SiO}_2$  上則是 C 軸定向，但當膜的厚度增加，沉積膜取向變為無定向；在(110)取向的鈷酸鋰種子膜上再沉積鈷酸鋰薄膜，可得到(003)晶面完全消失的晶體膜。因此採用 PLD 法，通過增加薄膜的厚度或者選擇不同晶格取向的基板可以得到電化學性能良好的鈷酸鋰薄膜電極。

### (三) 在名古屋大學的實驗

#### 1. PLD 製程

PLD 在一不銹鋼真空腔體內實施，其系統示意圖如圖 1 所示。共有 3 種形態的 Nd:YAG 雷射( $\lambda=266 \text{ nm}$ )作為入射光源，分別為：

- (1). Upper laser (15 nm for FWHM)
- (2). Bottom laser (5 nm for FWHM)
- (3). Bottom laser after adjustment

雷射光束經聚焦後以  $45^\circ$  入射至靶材表面，靶材與基板都有旋轉以便得到均勻的薄膜。鍍膜參數如表 1 所示。

表 1  
LiCoO<sub>2</sub> 鍍膜參數

Power	200 mW
Working pressure	27 Pa (O <sub>2</sub> )
Target-to-substrate distance	40 mm
Substrate area	12.5 mm in diam.
Deposition time	1h
Substrate temperature	600°C, 700°C
Target material	LiCoO <sub>2</sub>

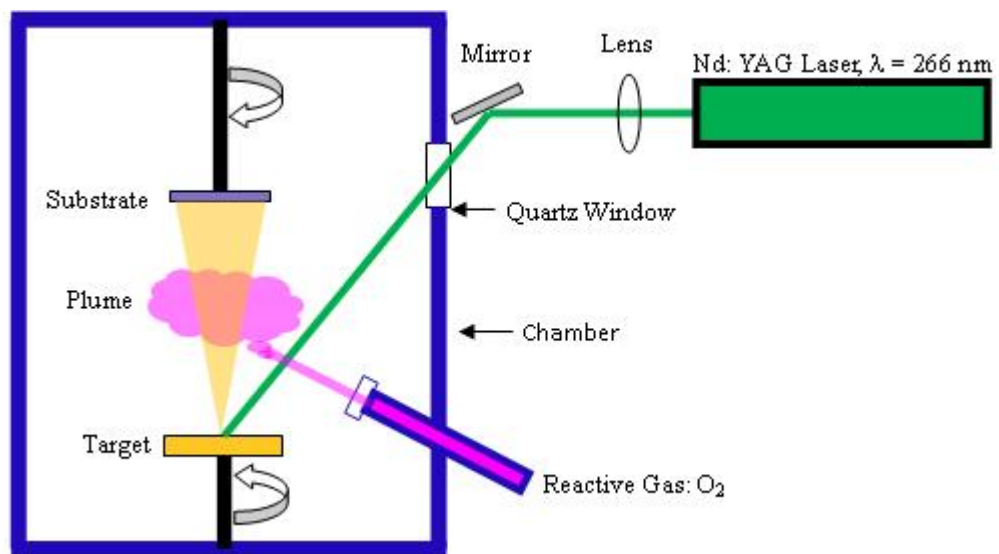


圖 1 PLD 鍍膜系統示意圖



圖 2 實驗使用的 PLD 系統



圖 3 PLD 的控制系統

## 2. 電化學特性量測

電化學量測是使用三電極電池單元，其中工作電極是沉積在鍍有 Ti/Pt 金屬膜的玻璃基板的  $\text{LiCoO}_2$  薄膜，作為底電極其面積為  $1.2 \text{ cm}^2$ 。另外參考電極和輔助電極為鋰金屬，電解液則是  $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ ，使用多通道恆電位儀 VMP2 在充滿氬氣的手套箱進行量測，量測條件如表 2 所示。

表 2  
電化學量測條件

Cyclic voltammetry (CV)	3.5-4.2 V, 0.5 mV/s
AC impedance (EIS)	3.5 V and 4.0 V, $V_a=14 \text{ mV}$ , $f=200 \text{ kHz}-10 \text{ mHz}$
Galvanostatic charge-discharge (GCD)	3.5-4.2 V, $I_s=5 \mu\text{A}$

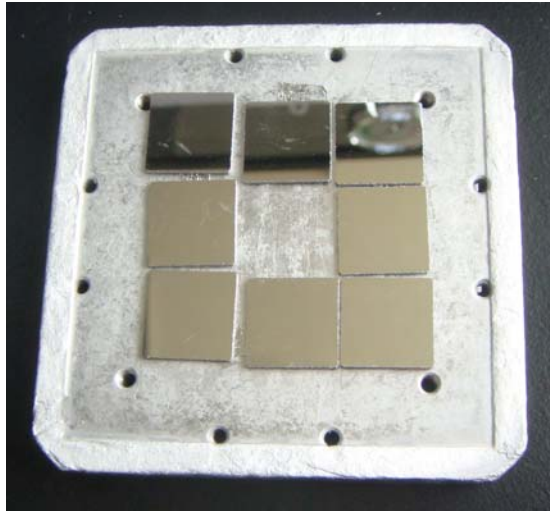


圖 3 鍍上 Ti/Pt 的玻璃基板



圖 4 沉積完  $\text{LiCoO}_2$  的基板及遮罩



圖 5 三電極電池單元



圖 6 多通道恆電位儀和手套箱

### 3. 全固態電池製作

將沉積完  $\text{LiCoO}_2$  薄膜的基板再以磁控濺鍍鍍上固態電解質  $\text{LiPON}$ ，然後在充滿氬氣的手套箱內蒸鍍鋰金屬作為陽極，全固態電池的結構如圖 7 所示。製作好的電池放入自製的測試治具中，如圖 8 所示，在充滿氬氣的手套箱內測量電化學特性。

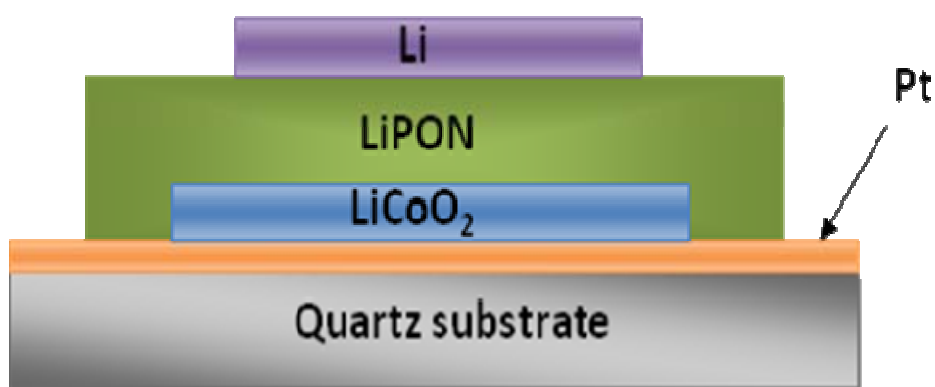


圖 7 全固態電池的結構



圖 8 全固態電池的測試治具

#### 4. 實驗結果與討論

圖 9 是以不同形態雷射和溫度沉積在玻璃基板的  $\text{LiCoO}_2$  薄膜的循環伏安(CV)曲線。首先我們討論這些曲線第一次循環的電化學行為。對每一個 CV 曲線來說，最大的氧化和還原峰值均落在 3.9 V 附近，這對峰值的來源起因於在  $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.93 \geq x \geq 0.75)$  兩個不同六方晶系(hexagonal)之間的第一階相變(first-order phase transition)。氧化還原峰的差值分別為(a)40 mV、(b)100 mV、(c)60 mV、(d)60 mV，而且由圖可看出(a)的氧化峰半高寬(FWHM)最窄，顯示以 upper laser 製鍍的薄膜的結晶性最好。

當電位超過 4 V 時，鋰離子的嵌入/嵌出在單相的主體進行。從六方晶系至單斜晶系(monoclinic)和單斜晶系再至六方晶系的有序—無序相變分別發生在 4.06 V 和 4.16 V 附近。因此介於 3.6 和 4.0 V (Q3.6-4.0)之間的充電電容來自於雙相區(two phase regions)，而介於 4.0 和 4.2 V (Q4.0-4.2)之間的充電電容來自於單相區(single phase region)。

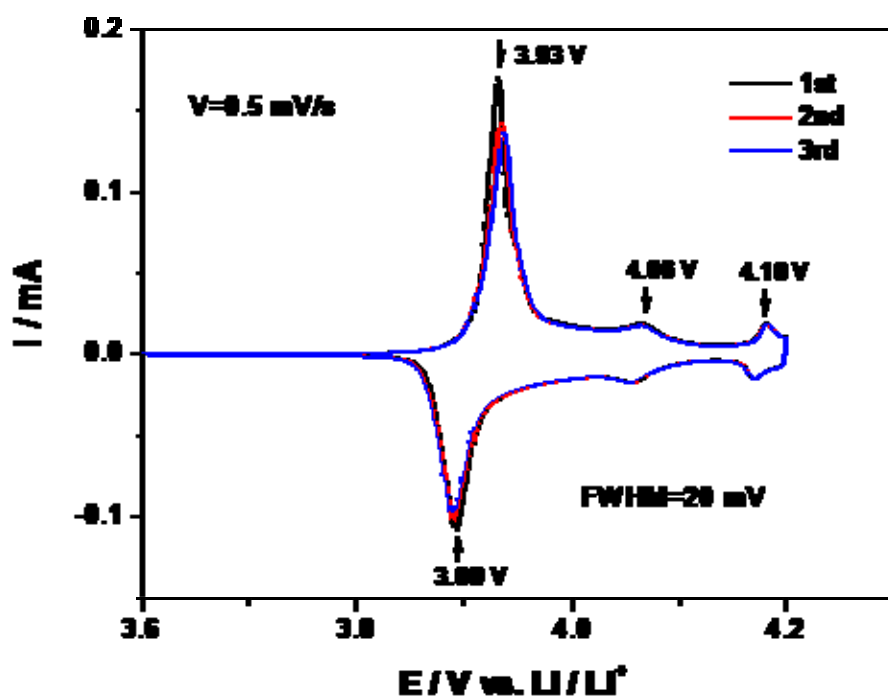


圖 9(a) upper laser, 600 °C 的 CV

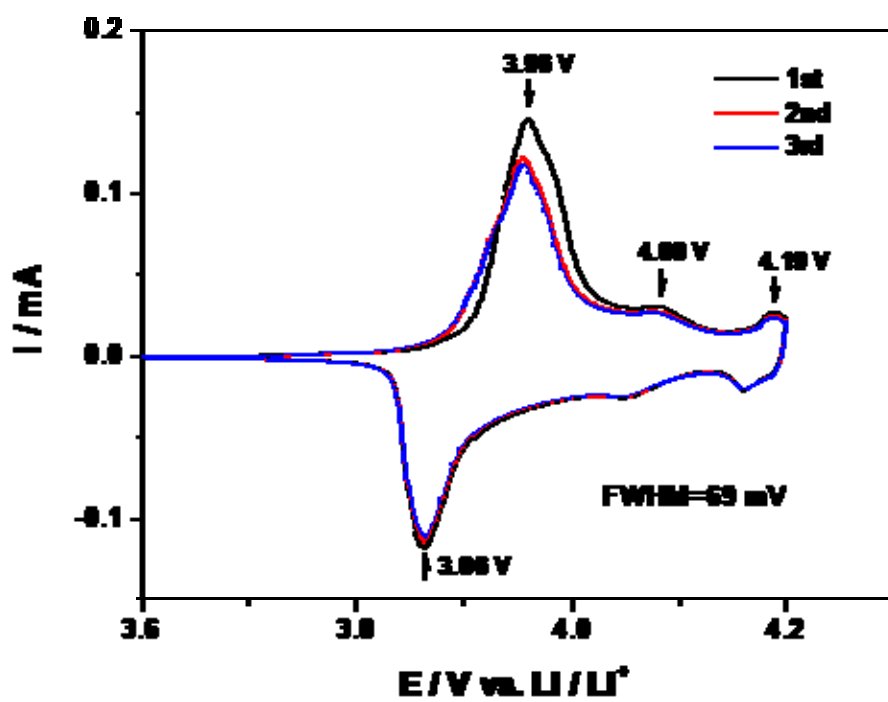


圖 9(b) bottom laser, 600 °C 的 CV

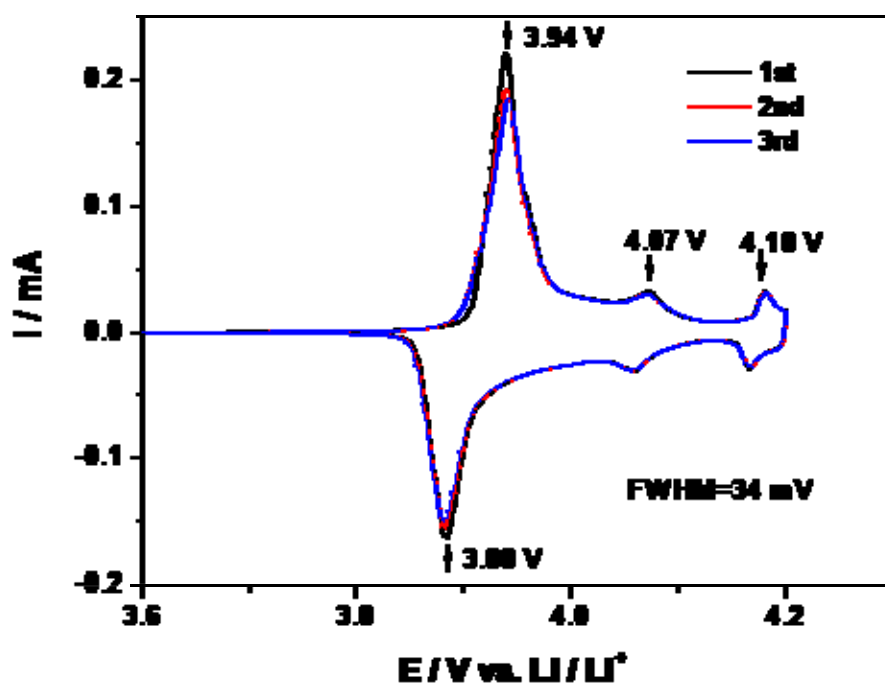


圖 9(c) bottom laser, 700 °C 的 CV

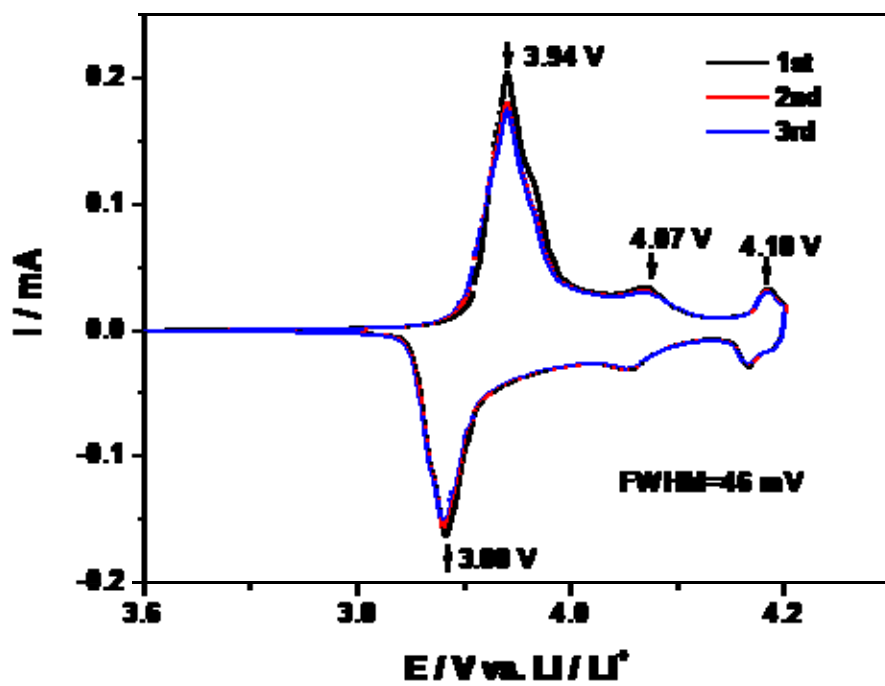


圖 9(d) bottom laser after adj., 600 °C 的 CV



爲了了解上述第一次循環的電化學行爲的不同，我們也量測了薄膜的交流阻抗。不同條件的薄膜的交流阻抗量測結果如圖 10 所示。阻抗圖是分別在電位 3.5 V 和 4.0 V 下得到的，每一個圖譜均是由在高頻區(>20 Hz)的半圓和低頻區(<20 Hz)的傾斜 45° 直線以及近乎垂直線所組成，前者被認爲是電荷轉移阻抗(charge-transfer impedance)，後者則是鋰離子的半無限和有限空間的擴散(semi-infinite and finite-space diffusion)。這些阻抗圖譜在稍後我們將利用 Zview 軟體以平行的雙層電容(double layer capacitance, Cdl)和電荷轉移阻抗(Rct)來模擬。但在這裡由圖可看出以 bottom laser after adj., 600 °C 條件製鍍的薄膜有最低阻抗。

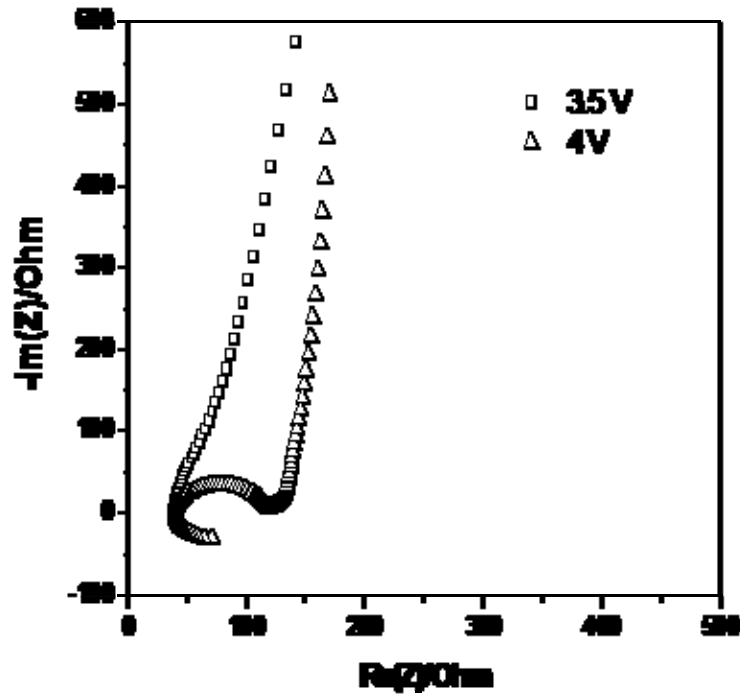


圖 10(a) upper laser, 600 °C 的 EIS

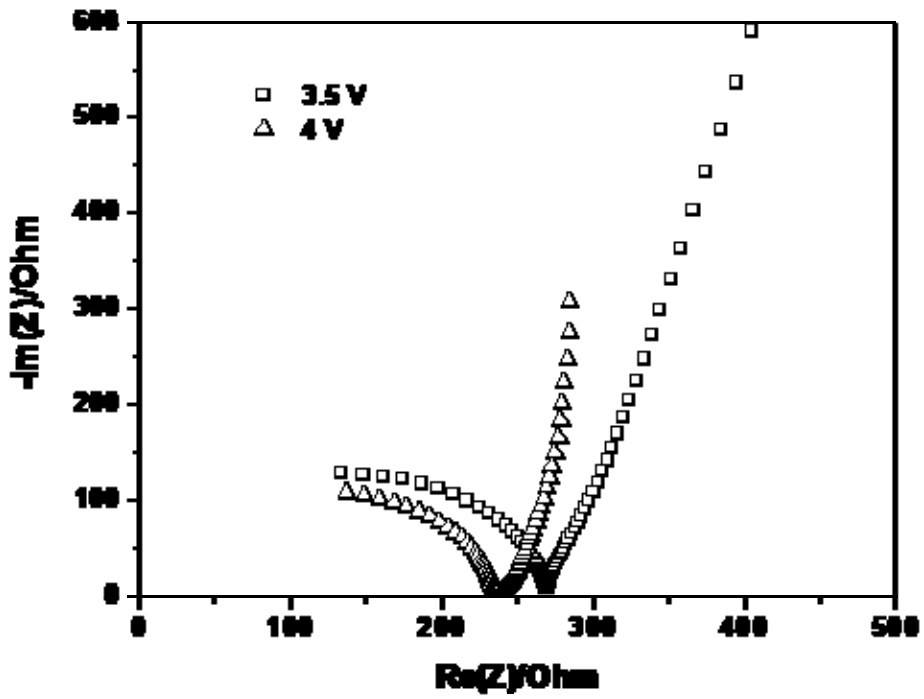


圖 10(b) bottom laser, 600 °C 的 EIS

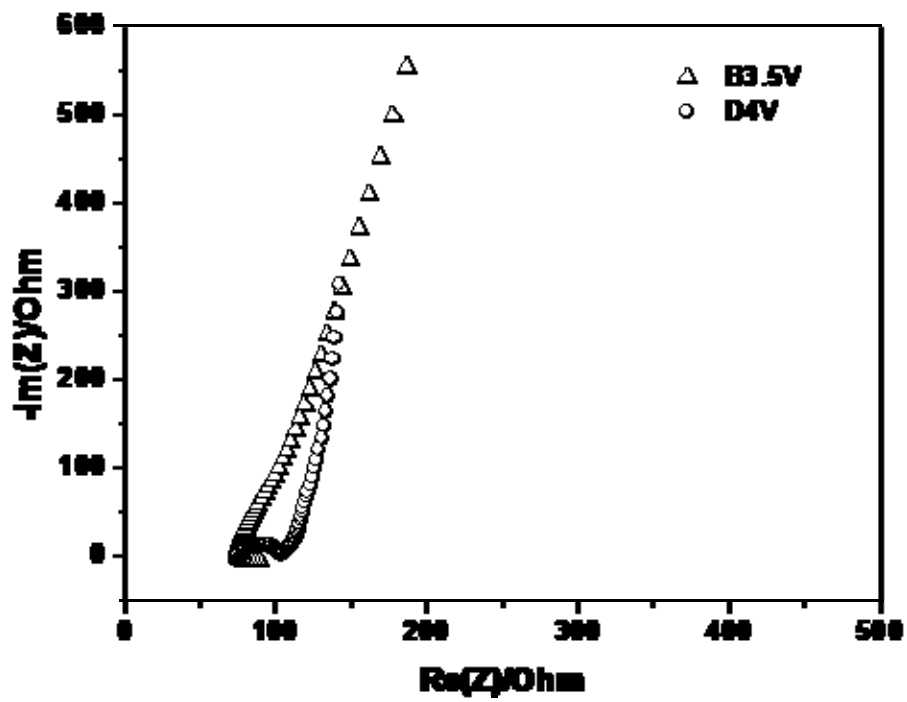


圖 10(c) bottom laser, 700 °C 的 EIS

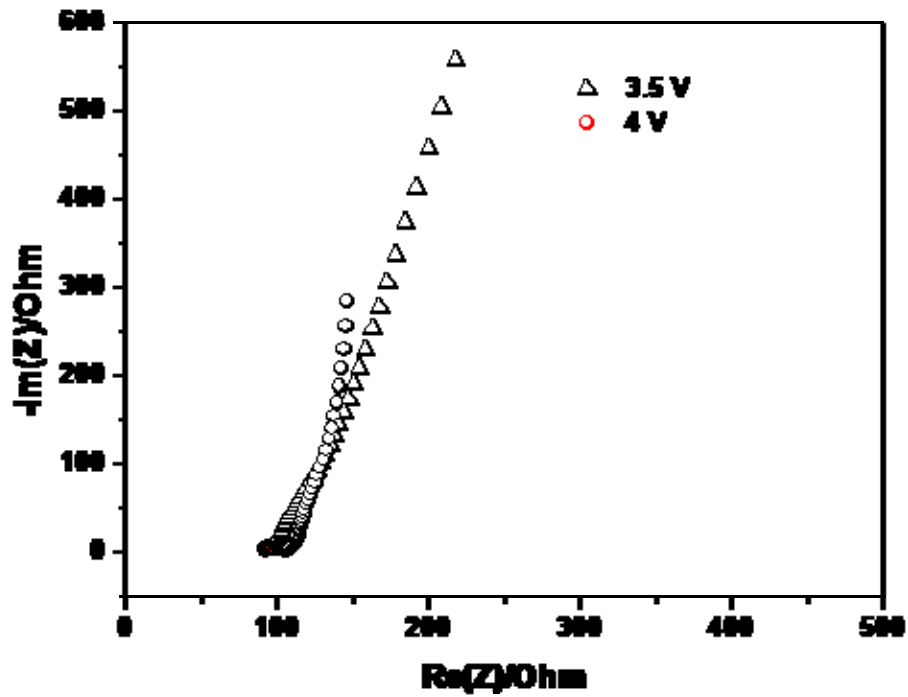


圖 10(d) bottom laser after adj., 600 °C 的 EIS

不同條件的薄膜的充電-放電(charge-discharge, CD)曲線如圖 11 所示。這些充放電是在電壓 3.5-4.2 V、固定電流 5  $\mu\text{A}$  下進行的。這些曲線看起來都差不多，主要的穩定平坦區在 3.9 V 附近，另外兩個較小的平坦區在大於 4 V 的地方。這三個平坦區的觀察與先前的 CV 曲線的三個峰值相吻合，也就是與第一階相變和有序—無序相變有關。由圖 11 可看出以 bottom laser after adj., 600 °C 條件製鍍的薄膜有最大的電容量。

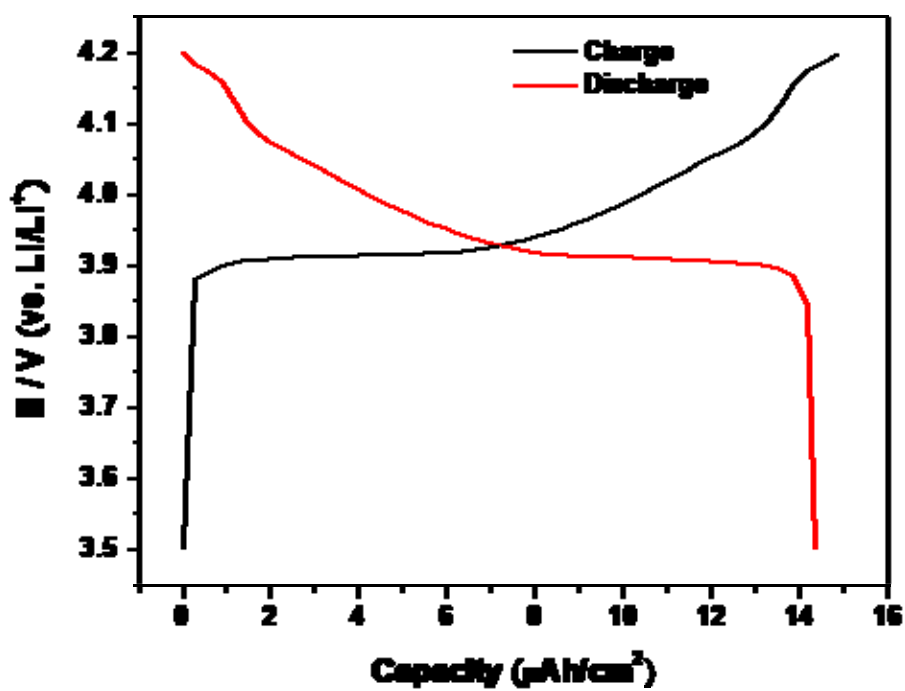


圖 11(a) upper laser, 600 °C 的 CD

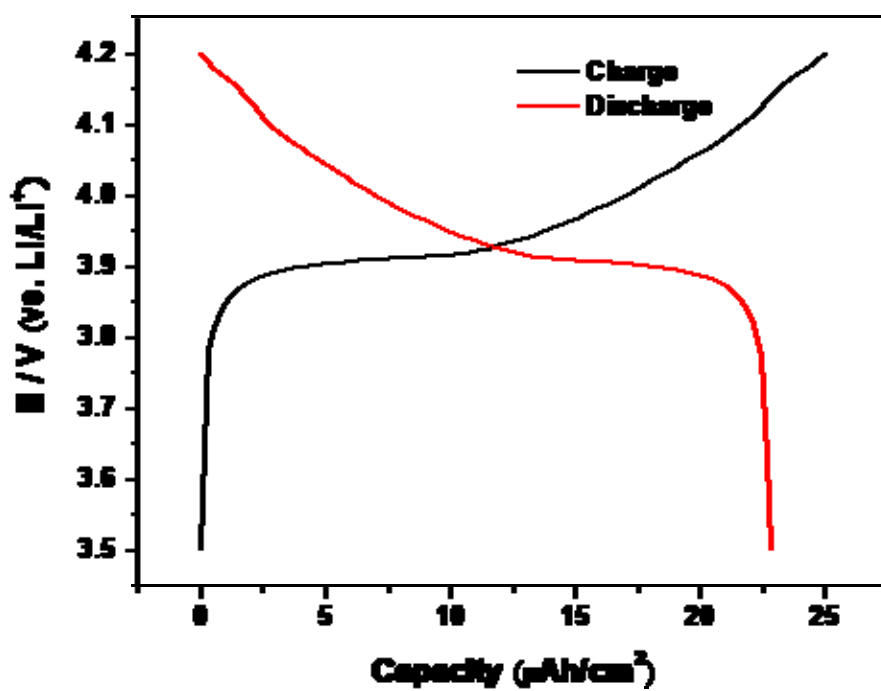


圖 11(b) bottom laser, 600 °C 的 CD

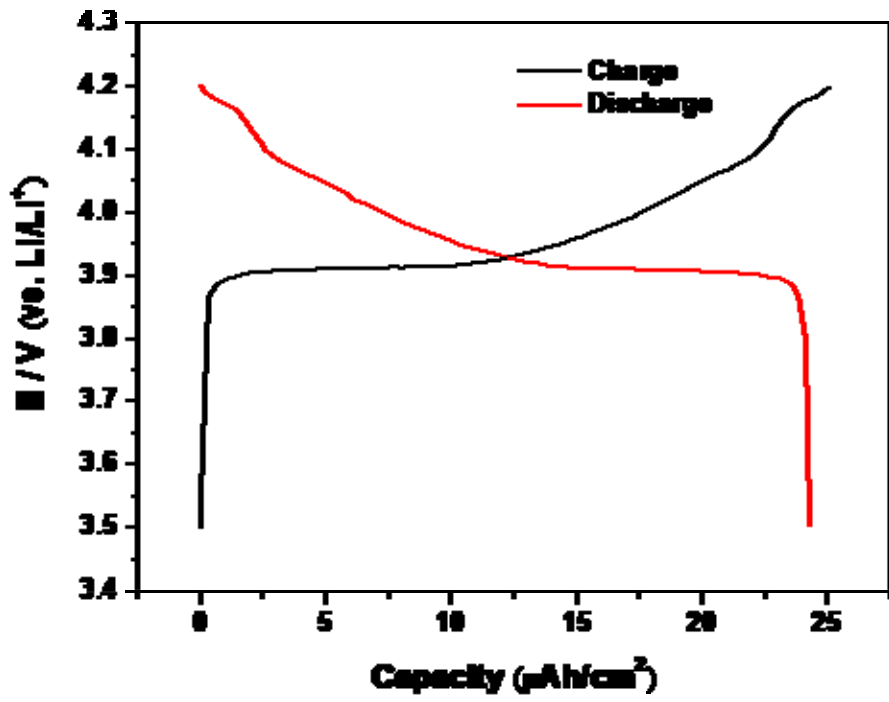


圖 11(c) bottom laser, 700 °C 的 CD

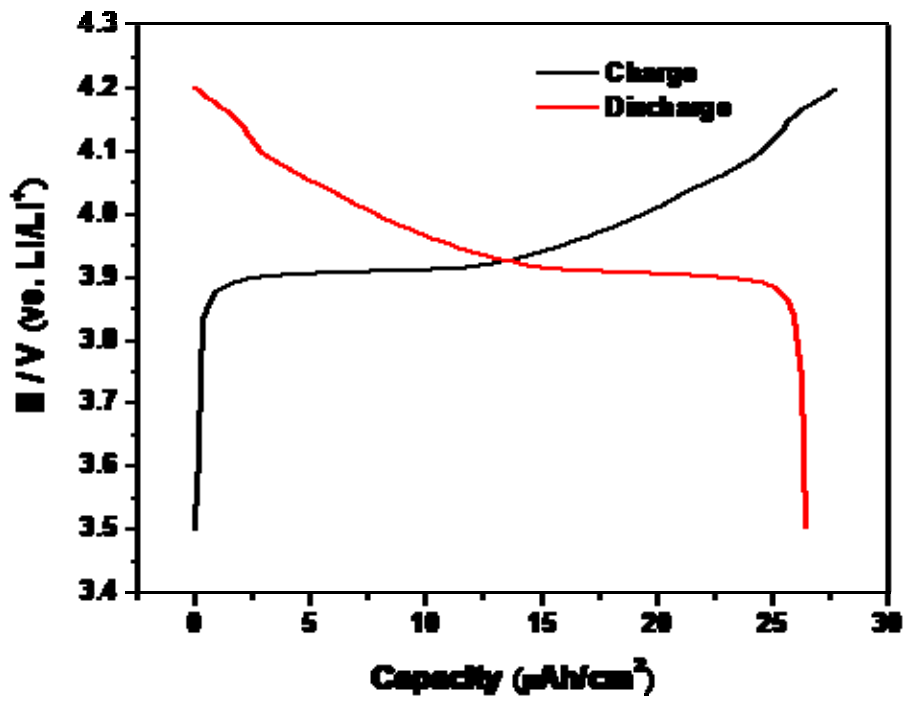


圖 11(d) bottom laser after adj., 600 °C 的 CD

圖 12 是薄膜在不同電壓範圍的充放電曲線。較低的截止電壓固定在 3.5 V，較高的截止電壓則從 4.2 V 變化至 4.9 V。充放電的測量是在同一電池連續地從 4.2 V 至 4.9 V 進行，每個電壓只做一次循環並記錄曲線。由圖 12(a)、12(b)可看出當電壓增加至 4.6 V，充放電的電容量也增加，電壓小於 4.5 V 時電池的極化沒有太大的改變，當電壓到達 4.7 V 以上時，電容量很快的就衰減了，這是因為薄膜的結構已發生了劇烈的變化。另一方面，圖 12(c)則顯示在電壓 4.2 V 具有最大的電容量，增加電壓反而減少電容量。以上的結果顯不同的雷射的 FWHM 會產生不同的薄膜結構，也影響薄膜的電容量。

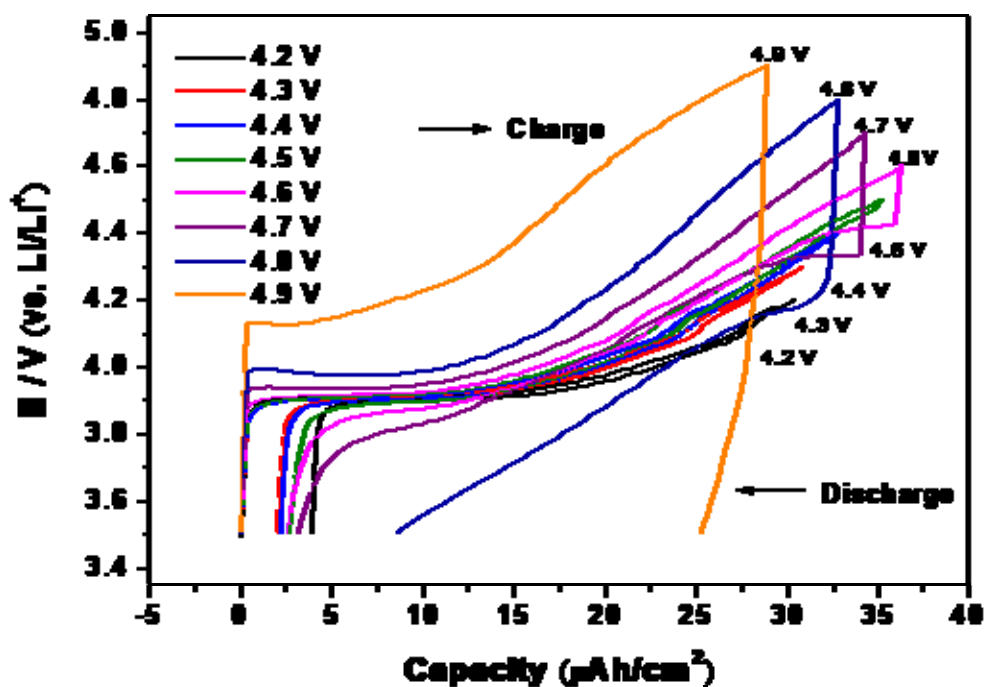


圖 12(a) bottom laser, 600 °C 的連續 CD，上電壓 4.2 V-4.9 V，下電壓固定為 3.5 V，充放電電流固定為 5 μA

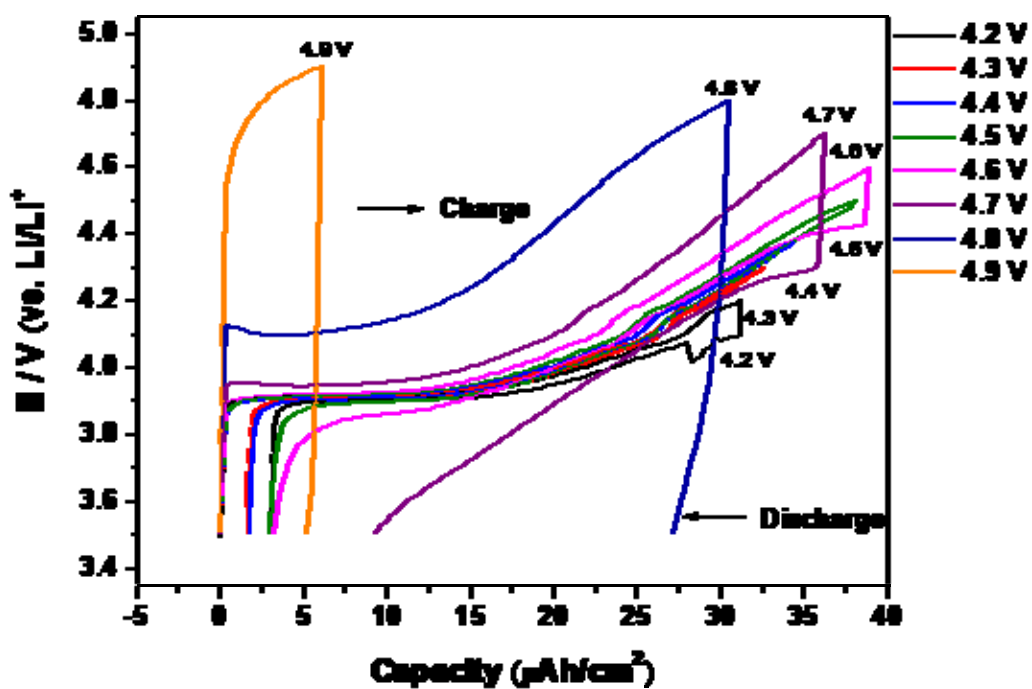


圖 12(b) bottom laser, 700 °C 的的連續 CD, 上電壓 4.2 V-4.9 V, 下電壓固定為 3.5 V, 充放電電流固定為 5  $\mu$ A

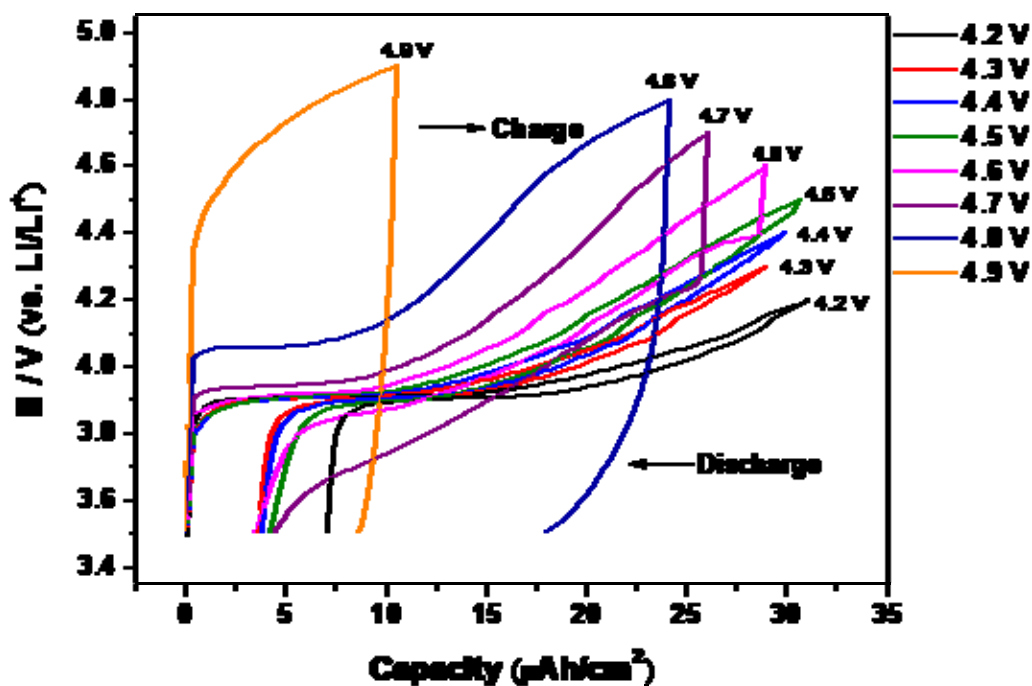


圖 12(c) bottom laser after adj., 600 °C 的連續 CD, 上電壓 4.2 V-4.9 V, 下電壓固定為 3.5 V, 充放電電流固定為 5  $\mu$ A

以 bottom laser, 600 °C 製作的  $\text{LiCoO}_2$  為陰級，然後濺鍍  $1 \mu\text{mLiPON}$ ，接著在手套箱裡蒸鍍上  $\text{Li}$  即完成全固態薄膜電池的製作。最後放入自製的測試治具中，在充滿氫氣的手套箱內測量電化學特性，結果如圖 13 所示。與前面的液態電解質的電池相較，圖譜的曲線較寬較平滑，顯示其離子導電性仍較液態的差，不過整體的電容量已接近理論值。圖 14 是薄膜電池的等效電路模型。在這個模型裡，我們預期會有三個半圓出現，分別來自於標示為 A 的  $\text{Li/LiPON}$  界面；標示為 B 的  $\text{Li}^+$  在  $\text{LiPON}$  的傳導；和標示為 C 的在  $\text{LiPON/LiCoO}_2$  界面的轉移反應。後面我們將利用 Zview 軟體來模擬計算各個元件的數值。

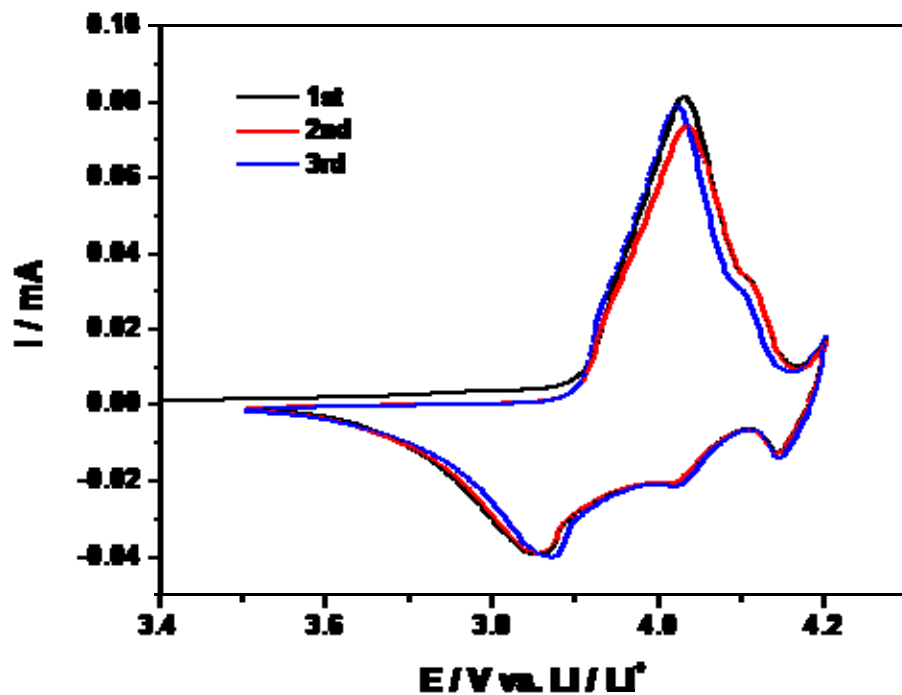


圖 13(a) 全固態薄膜電池的 CV



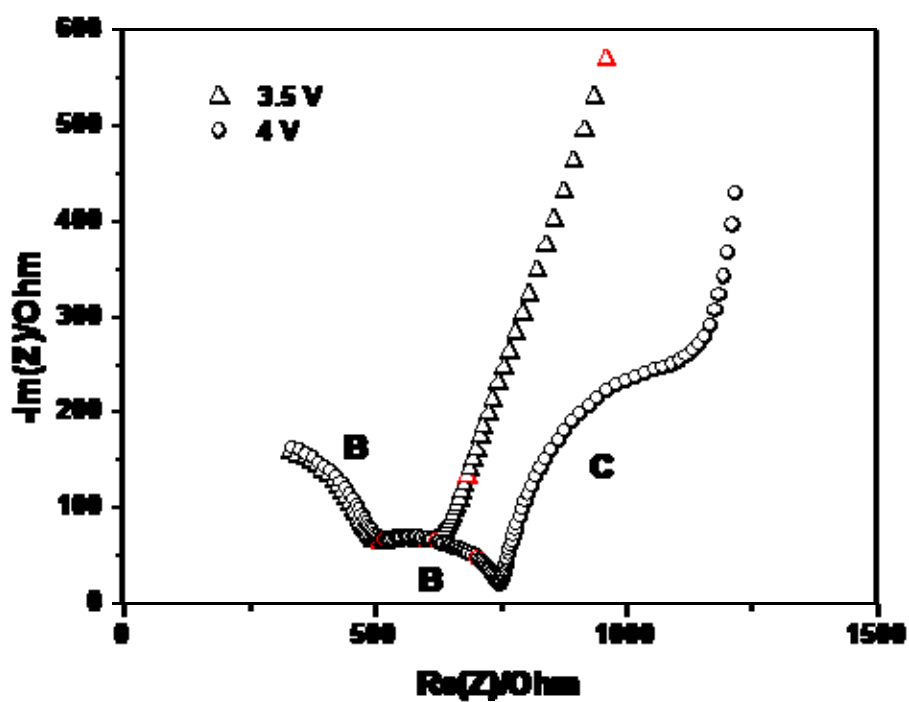


圖 13(b) 全固態薄膜電池的 EIS

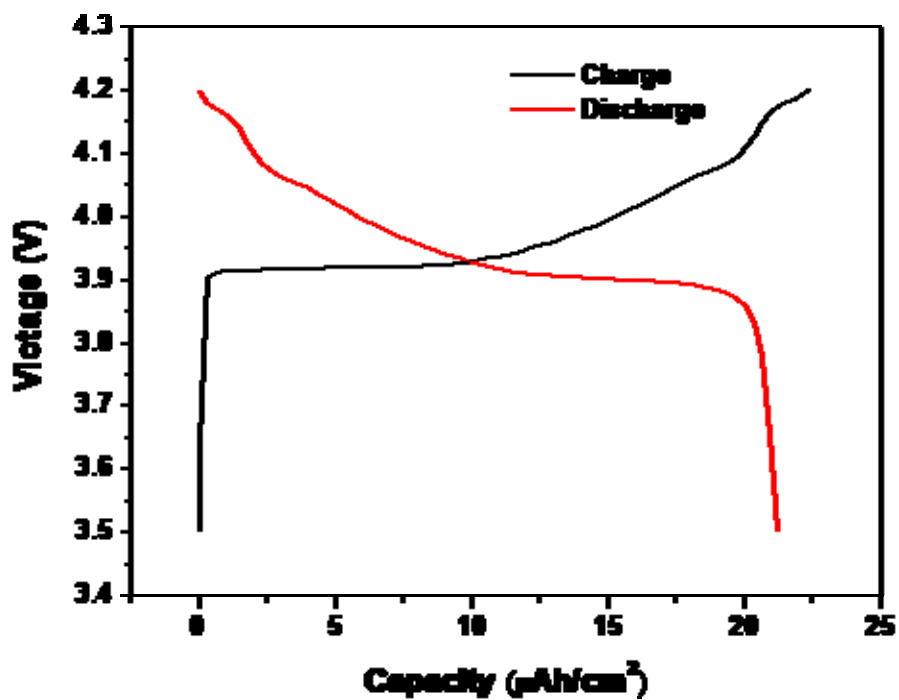


圖 13(c) 全固態薄膜電池的 CD

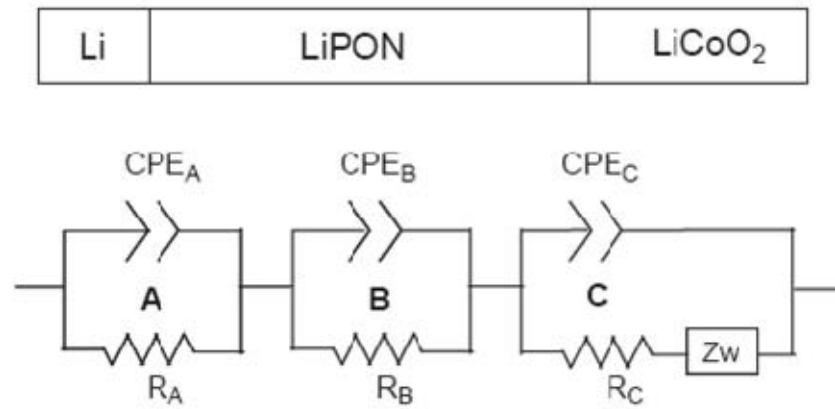


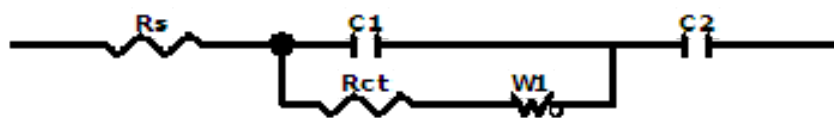
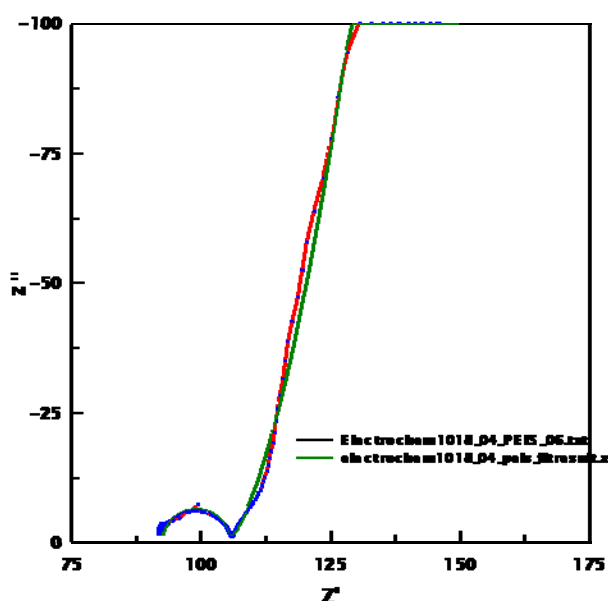
圖 14 全固態薄膜電池的等效電路

圖 15 是  $\text{LiCoO}_2$  薄膜的 SEM 圖。由圖中可看出薄膜是相當的平坦緻密，但也有很多微粒在上面，這也會影響薄膜的電化學特性，因此有很大的改善空間。由於本所有更高解析度的 FESEM 和 AFM，因此其他薄膜的表面在日本時就沒有多所著墨。



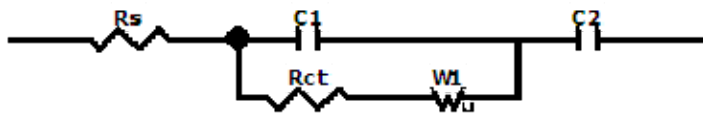
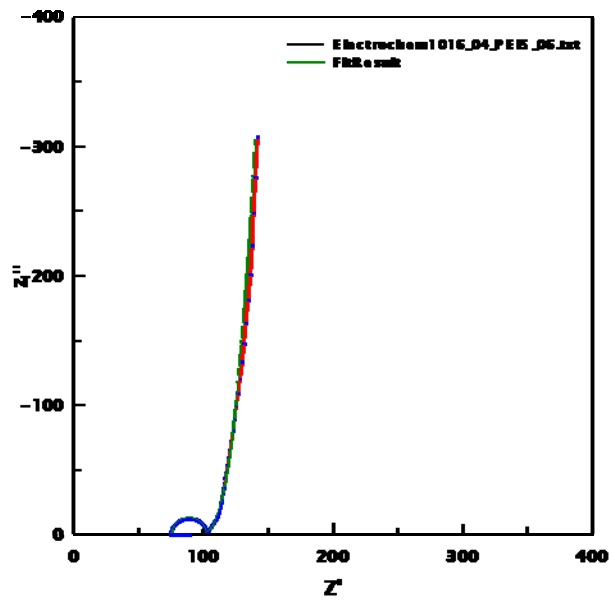
圖 15  $\text{LiCoO}_2$  薄膜的 SEM 圖

ZView 電化學阻抗模擬軟體提供功能強大且操作容易的工具，包含等效電路 fitting 程序，能解讀 cell 參數如擴散速率、串聯電阻、極化電阻...等的原始阻抗資料；提供 Bode、複數平面及 3D 圖形形式，而且資料可以輕鬆匯到其它 Windows 套裝軟體程式進一步分析。圖 16 就是使用 ZView fitting 前面量測到的阻抗數值，所使用的等效電路和結果。



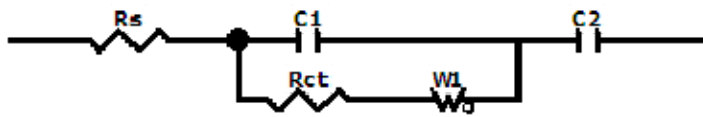
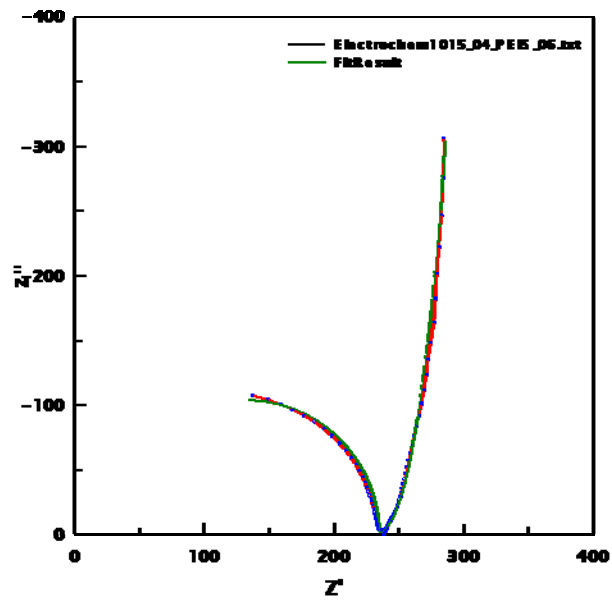
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(→)	92.47	0.11617	0.12563
C1	Free(→)	1.5383E-5	3.9235E-7	2.5505
Rct	Free(→)	12.84	0.13308	1.0364
W1-R	Free(→)	346.8	259.63	74.864
W1-I	Free(→)	310.3	433.73	139.78
W1-P	Free(i)	0.54882	0.0080767	1.4716
C2	Free(i)	0.068608	0.00066162	0.96435

圖 16(a) bottom laser after adj., 600 °C 的 EIS 的 ZView 模擬結果



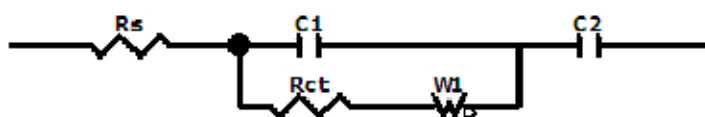
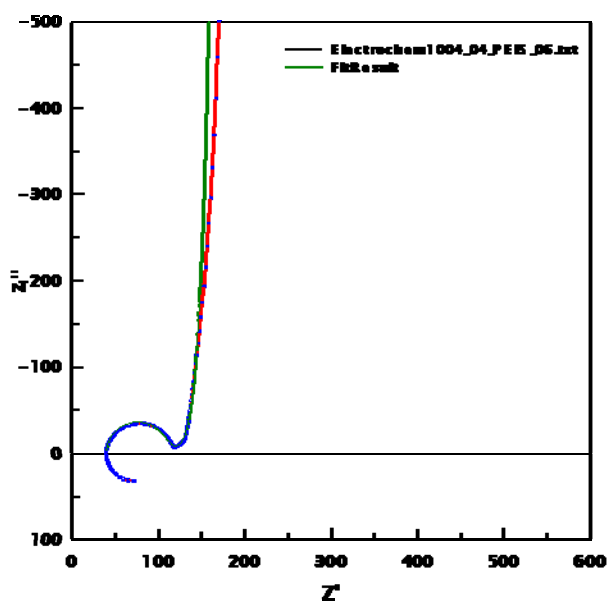
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	75.15	0.071542	0.095199
C1	Free(+)	1.0454E-5	1.0181E-7	0.97389
Rct	Free(i)	25.76	0.13129	0.50967
W1-R	Free(+)	181.8	148.99	81.953
W1-T	Free(i)	416.4	828.56	198.98
W1-P	Free(+)	0.40377	0.0068235	1.6899
C2	Free(+)	0.057556	0.00031894	0.55414

圖 16(b) bottom laser, 700 °C 的 EIS 的 ZView 模擬結果



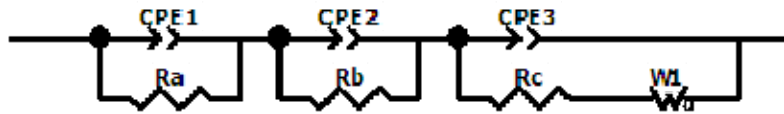
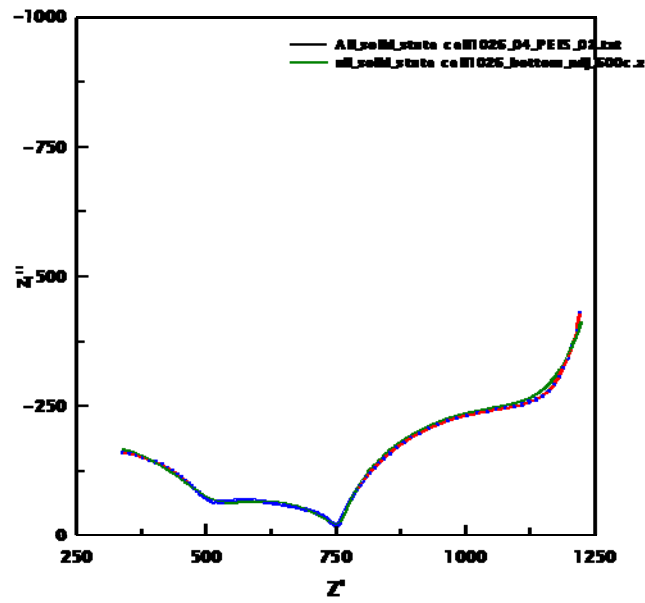
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	26.19	1.2883	4.9191
C1	Free(i)	3.6993E 9	4.7928E 11	1.2956
Rct	Free(+)	208.6	1.2407	0.59477
W1-R	Free(+)	1/5.9	30.535	17.359
W1-T	Free(+)	163	77.201	47.363
W1-P	Free(+)	0.42032	0.010539	2.5071
C2	Free(i)	0.060006	0.00051061	0.85093

圖 16(c) bottom laser, 600 °C 的 EIS 的 ZView 模擬結果



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free (i)	39.94	0.1023	0.25613
C1	Free (+)	6.9616F-6	5.8714F-8	0.8434
Rct	Free (+)	55.9	11.177	19.995
W1 R	Free (i)	72.46	48.002	66.246
W1-T	Free (+)	100	303.17	303.17
W1-P	Free (+)	0.13169	0.082702	62.801
C2	Free (i)	0.032522	0.00037192	1.1436

圖 16(d) upper laser, 600 °C 的 EIS 的 ZView 模擬結果



Element	Freedom	Value	Error	Error %
CPE1-I	Free(+)	2.2172E-8	1.7298E-9	7.6976
CPE1-P	Free(i)	0.7776	0.0054963	0.70683
Ra	Free(+)	486.9	3.0749	0.62126
CPE2-I	Free(+)	3.6276E-5	1.6137E-6	4.4481
CPE2-P	Free(i)	0.53155	0.0074449	1.4006
Rb	Free(+)	277.3	4.0325	1.4542
CPE3-I	Free(+)	0.0037518	0.00010755	2.8666
CPE3-P	Free(i)	0.92797	0.021199	2.2844
Rc	Free(+)	372.6	48.568	13.035
W1-R	Free(+)	377.5	121.98	32.313
W1-T	Free(+)	14.99	5.9643	39.789
W1-P	Free(+)	0.42874	0.0080897	1.8869

圖 16(e) 全固態薄膜電池的 EIS 的 ZView 模擬結果

## 四、建議事項

- (一) 現行國家環保能源政策對節能減碳議題的重視，因此在追求潔淨能源的同時，也必須提升電力儲能技術的進步，所以高能量密度、高安全性的固態薄膜電池便成為研發的首要目標；另一方面軟性電子對於台灣未來產業升級將扮演關鍵性的角色，未來該產業會結合更多國內其他產業的資源擴大發展，因此利用可撓式電池作為軟性電子產品的電源是絕對必然的趨勢。物理組所擅長的電漿薄膜與可撓式生產兩大關鍵技術，恰好為開發可撓式薄膜電池所需的技術能量，因此固態薄膜電池的研究發展非常值得本所投入人力來開發，以協助國內建構自主之能源產業。
- (二) 本次至日本名古屋大學材料工程系 Iriyama 教授的實驗室研究實習，建立了雙方未來進一步研究交流的良好關係。將來可與 Iriyama 教授持續進行薄膜電池相關領域的資訊與人才交流，以增進彼此的技術合作層次。將來更可推舉本所優秀人才至名古屋大學攻讀學位，能與其保持緊密的研究合作管道，不但能拓展核研所之相關國際能見度，更有助於核研所於薄膜電池領域之相關技術與國際接軌，而且透過與 Iriyama 教授之持續合作，將更有機會與其他日本知名研究機構建立合作管道，並進一步提升所內相關技術。
- (三) 日本現在非常注重跨產業與跨單位的研究合作。Iriyama 教授現在正在主持一項大型計畫，成員包括幾所知名大學以及產業界人士，共同努力開發汽車用鋰電池技術，以提升日本在鋰電池領域之領導地位。建議本所也可以出面整合國內鋰電池研究單位和產業，總整出二次電池的用途與性能需求，找出共同的技術領域，引領最有效率的技術開發方向，以幫助台灣在相關產業中佔有一席之地。



## 參考文獻

- [1] 楊閔傑、周力行、陳俊彥、佐藤俊一、中村貴宏，「飛秒脈衝雷射濺鍍技術與應用」，機械工業雜誌，100 年 2 月號，335 期，頁 5-11。
- [2] 馮秀麗，「微鋰電池用  $\text{LiCoO}_2$  薄膜研究進展」，中國材料科技與設備(雙月刊)，2007 年第 4 期，頁 15-18。
- [3] Yasutoshi Iriyama, Minoru Inaba, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, “Preparation of c-axis oriented thin films of  $\text{LiCoO}_2$  by pulsed laser deposition and their electrochemical properties”, *Journal of Power Sources*, 94 (2001), 175–182.
- [4] Yasutoshi Iriyama , Tomonori Kako, Chihiro Yada, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, “Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface”, *Solid State Ionics*, 176 (2005), 2371– 2376.
- [5] Yasutoshi Iriyama, Tomonori Kako, Chihiro Yada, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, ” Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment”, *Journal of Power Sources*, 146 (2005), 745–748.
- [6] Hui Xia, S. B. Tang, Li Lu, “Thin Film Microbatteries Prepared by Pulsed Laser Deposition”, *Journal of the Korean Physical Society*, 51 ( 2007), 1055–1062.
- [7] H. Xia, L. Lu, Y. S. Meng, G. Ceder, “Phase Transitions and High-Voltage Electrochemical Behavior of  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition”, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007), A337–A342.