

令和元年6月11日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06737

研究課題名(和文) 全固体電池材料の無粒界単結晶薄膜作製によるLiイオン伝導研究

研究課題名(英文) Study on Li ion conduction by fabricating single crystal thin films of all solid-state battery materials without any grain boundaries

研究代表者

大西 剛 (Ohnishi, Tsuyoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：80345230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：全固体リチウムイオン電池の超高出力化を最終目標として、正極活物質となる薄膜中に粒界のないバルク単結晶品質の一枚板の電池材料薄膜を形成することを目指していたが、主に下地となり集電体としても機能する単結晶基板の微傾斜面上のステップフロー成長による結晶方位の単方位化の過程で結晶性が飛躍的に向上し、この正極活物質薄膜と非晶質固体電解質、及び金属リチウムで形成した薄膜電池は、活物質薄膜の膜厚によっては1秒以下で満充電・満放電が可能であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

正極材料の結晶方位を揃えてさらに結晶性を上げるとリチウムイオンは非常に高速に移動できることが示された。逆に、結晶方位が乱れていたり結晶性が悪い場合には高速に移動できないが、現状のリチウムイオン電池の正極材料は少なくとも結晶方位がランダムである。すなわち、もし正極材料の結晶方位を揃えたりリチウムイオン電池ができればごく短時間で充電ができ、必要なときには大電流でも放電できる電池ができる可能性があることが示された。

研究成果の概要(英文)：The final goal is to develop ultimately high-power solid-state Li-ion batteries. In order to achieve this, I was planning to fabricate monolithic single crystal thin films of a cathode material without any grain boundaries. However, in the course of the crystallographic direction alignment of the cathode material by using vicinal single crystal substrates, which also work as current collectors, with step-flow thin film growth, the crystallinity was dramatically improved. The all solid-state thin film batteries by laminating amorphous solid electrolyte- and metal Li-thin films on the crystallinity improved cathode thin films showed ultimately high-power charge/discharge properties. When the cathode film is thin, less than 1 s is enough to fully charge or discharge the thin film batteries.

研究分野：工学

キーワード：機能性セラミックス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

昨今、携帯電話やノート PC の爆発的な普及とそれらの高性能・高機能化により駆動電源となる二次電池には高いエネルギー密度が求められている。その結果、モバイル機器用の二次電池はニッケルカドミウム電池からニッケル水素電池、そして Li イオン電池へと単位体積・単位重量当たりの充電容量が高いものに移り変わってきた。Li イオン電池は 4 V 級の高い作動電圧と 200 Wh/kg を超える大きなエネルギー密度を持つ現行で最も優れた二次電池である。

低炭素社会の実現に向け、太陽光発電や燃料電池、風力発電など化石燃料に頼らない発電システムの普及が欠かせないが、太陽光発電や風力発電では天候により発電量が大きく変動するとともに、近年普及が著しい燃料電池でも需要に合わせた発電量の制御が難しいため、これらの発電方法には電力の需要供給を均衡するための二次電池を組み合わせる必要がある。また、化石燃料を使用する上に、エネルギー効率の悪い内燃機関を用いる自動車のハイブリット化や、電気自動車の普及も二酸化炭素排出量の削減に効果的だが、それには車載用として軽量で且つエネルギー密度の高い二次電池が求められる。

それゆえ Li イオン電池に大きな期待がかかるが、現状では様々な問題を抱えている。現在普及している Li イオン電池では、正極と負極の間の電解質として有機溶媒が用いられている。これは発生電圧が水の分解電圧 1.2 V を優に超えており、もはや水溶液が使えないためである。一般に有機溶媒は可燃性であるため、内部短絡時等に発火の危険性があり、現にノート PC や携帯電話の爆発事故が多数報告されている。最新鋭旅客機ボーイング 787 における Li イオン電池からの発煙事故も記憶に新しい。そのため保護回路などの多くの安全機構が備えられており、正極材料に含まれる高価な Co 元素とあいまって電池の価格を大きく引き上げている。また、系統連系円滑化の用途では大型・大容量の電池が求められるが、大型化によって放熱の問題が生じ熱暴走・発火の危険性が増す。ハイブリット車や電気自動車用途での要求はさらに過酷で、衝突事故時の Li イオン電池の損傷による二次災害や、電池の大容量・高密度集積化による熱暴走などへの対策に加えて、急加速時や急減速・急速充電時に必要な大電流での充放電性能(高出力)が求められる。

申請者らは電解質として有機溶媒ではなく無機固体を使用した全固体 Li イオン電池の開発・性能向上の研究に取り組んでいる。無機の固体電解質は不燃性であるため発火の危険性がなく、そのための安全機構は必要ない。さらに固体電解質中では Li イオンのみが伝導するため、有機溶媒系では避けられない Li イオン以外の拡散種に起因した正/負極界面での副反応による性能劣化が避けられ、現行の Li イオン電池に比べ長寿命となることが期待できる。一昔前の無機固体電解質は有機溶媒系に比べるとイオン伝導度が低いために大電流が取り出せなかったが、長年にわたる無機固体電解質の開発研究の結果、近年、有機溶媒中での Li イオン伝導度に匹敵する  $10^{-3}$  S/cm を超えるものが数多く開発されてきた。その代表が *thio*-LISICON などの硫化物であるが、硫化物は一般に大気中で不安定であり、大気とは硫化水素を発生しながら反応してしまう。そこで申請者らは、概して大気中でも安定な酸化物の固体電解質に注目している。酸化物固体電解質においても  $10^{-3}$  S/cm 台の  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 、 $10^{-4}$  S/cm 台の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  等、高い Li イオン伝導度をもつものが開発されている。しかしながら、硫化物固体電解質は柔らかい材料であるため電極材料と一緒に圧粉するだけで電池が形成できるが、酸化物固体電解質は固いために活物質と良好な接合界面を形成するのが難しく、結果として高抵抗な界面となってしまう。そこで、申請者らは酸化物固体電解質を用いた全固体 Li イオン電池のモデルとして、薄膜手法により良好な界面を形成し、酸化物型全固体電池の高出力化への指針を得ようと試みている。

### 2. 研究の目的

全固体 Li イオン電池の超高出力化を最終目標として、単一薄膜中に粒界のないバルク単結晶品質の一枚板の電池材料薄膜を形成する。これまで、活物質や固体電解質などの個々の電池材料の高品質薄膜化を主眼に研究を遂行してきた。しかし、異種材料同士のヘテロエピタキシャル界面を形成すると、上部に形成されるエピタキシャル薄膜が下地の影響を強く受け、それが原因で上部の電池材料薄膜そのものの性質がかき消される可能性が明らかとなり、ヘテロ界面の諸現象を解明するにはホモ界面の問題解決が前提であることがわかった。活物質は全固体電池の出力を律速しうするため、まずは  $\text{LiCoO}_2$  の無粒界単結晶薄膜化に取り組み、層状岩塩構造をもつ 2 次元活物質の潜在能力を見極めるとともに、その結果を踏まえて高出力モデル電池を形成する。

### 3. 研究の方法

はじめに、配向方位を制御した  $\text{LiCoO}_2$  エピタキシャル薄膜正極における出力特性の結晶方位依存性を再考する。基板との格子不整合に起因する薄膜の柱状成長とそれによる粒界形成を回避するために、緩衝層として面内格子定数の変調が可能で電子伝導性の  $\text{SrRuO}_3$  薄膜を Nb ドープ  $\text{SrTiO}_3$  基板と  $\text{LiCoO}_2$  薄膜の間に挿入し、一枚板の無粒界  $\text{LiCoO}_2$  単結晶薄膜を形成、 $\text{LiCoO}_2$  における Li イオン伝導の“真”の結晶方位依存性を明らかにする。その結果次第でその後の方策は変わるが、これまで以上に高出力な薄膜及び厚膜正極を形成した上で、酸化物固体電解質である  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の薄膜(保険として非晶質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  薄膜)と組合せて、超高出力酸化物型全固体 Li イオン電池を構築する。

#### 4. 研究成果

(1)計画していた電子伝導性 SrRuO<sub>3</sub> 緩衝層を用いる前に、集電体にもなる Nb ドープの SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板の微傾斜面を用いて、LiCoO<sub>2</sub> 正極薄膜の結晶方位を可能な限り 1 方向に揃えるために成膜条件を最適化していたところ、SrTiO<sub>3</sub>(111)面の[011]方向傾斜基板上に成長した *c* 軸配向 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜を用いた薄膜電池の内部抵抗が、傾斜のない SrTiO<sub>3</sub>(111)面基板上の場合に比べ非常に高くなることがわかった。微傾斜基板上の薄膜表面には傾斜方向に垂直なステップ & テラスが観測されることからステップフロー成長していることが示唆され、柱状成長せずに 1 枚板の単結晶になっている可能性が示唆された。

(2)上記の結果は Li イオンが LiCoO<sub>2</sub> の *c* 軸方向には動きにくいことを示しており、逆に考えれば粒界での Li イオン伝導は LiCoO<sub>2</sub> 単結晶の *c* 軸方向よりも高いことになる。そこで、Pt 多結晶基板、及び Si 基板上に蒸着した多結晶 Au 薄膜上に LiCoO<sub>2</sub> 薄膜を形成し粒界を故意に多量に導入したところ非常に低い内部抵抗の薄膜電池が作製できた。この時点では LiCoO<sub>2</sub> の *ab* 面内と粒界でどちらの方が Li イオン伝導度が高いのかは不明であるが、低抵抗の電池を作製する方法として粒界を利用するのも有効であることが明らかとなった。

(3)上記(1)の結果は、微傾斜基板を使えば SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の他の結晶面でも SrRuO<sub>3</sub> 緩衝層を用いずともステップフロー成長により柱状成長が避けられ、粒界のない 1 枚板の単結晶薄膜が得られる可能性を示すものである。そこで、SrTiO<sub>3</sub>(100)面の[011]方向微傾斜基板上に LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の *c* 軸方向を単方位化すると共に Li/Co 比を 1 に保ったまま酸素欠損量と成長速度を低減すること等により結晶性をさらに向上させた(104)配向 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜を作製して電池を形成したところ、内部抵抗はやや高いものの 100 nm 程度の LiCoO<sub>2</sub> 薄膜では 1000 C 充電 (3.6 秒で満充電) も可能で、容量低下なく 10000 C 放電 (0.36 秒で一気に放電) できることがわかった。当初、微傾斜基板を用いることによるステップフロー成長で 1 枚板の単結晶になっていることが高出力に繋がると考えていたが、透過電子顕微鏡による観察の結果、微傾斜基板上でもそれなりに柱状成長していることが判明した。そこで、同じ成膜条件で傾斜のない SrTiO<sub>3</sub>(001)面基板上に作製した LiCoO<sub>2</sub>(104)配向薄膜を用いて電池を作製したところ、100nm 程度の膜厚では遜色のない高出力特性が示された。LiCoO<sub>2</sub> の *c* 軸方向がそろっていないとも(104)配向薄膜では高出力となったことから、結晶方位の単方位化よりも LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の高結晶性が高出力に繋がるようである。尚、10mA/cm<sup>2</sup> を超える大電流放電でも数 μA/cm<sup>2</sup> での放電と比べて容量低下が僅かであるにもかかわらず AC インピーダンスで求めた内部抵抗がやや高い原因を探っていたところ、Li イオン輸送とは関係のない抵抗成分の存在が明らかとなった。詳細は今後論文文化していく予定である。

いずれにしても、最終ゴールであった超高出力な薄膜型全固体電池が作製できた。今後は高出力を保ったまま高容量化を目指していきたい。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

大西剛、薄膜技術を用いた全固体電池の研究開発、まてりあ、査読有 58 [6] (2019) 311-319. DOI:10.2320/materia.58.311

J. Sakabe, N. Ohta, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, K. Takada, "Porous amorphous silicon film anodes for high-capacity and stable all-solid-state lithium batteries", Communications Chemistry. 査読有 1 (2018) 24. DOI:10.1038/s42004-018-0026-y

K. Takada, T. Ohno, N. Ohta, T. Ohnishi, Y. Tanaka, "Positive and Negative Aspects of Interfaces in Solid-State Batteries", ACS Energy Letters. 査読有 3 [1] (2018) 98-103 DOI:10.1021/acsenerylett.7b01105

大西剛、パルスレーザー堆積法による高品質複酸化物薄膜の作製、表面科学、査読有 38 [5] (2017) 216-221. DOI:10.1380/jssj.38.216

K. Okada, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, K. Takada, "Epitaxial growth of LiCoO<sub>2</sub> thin films with (001) orientation", AIP Advances. 査読有 7 [11] (2017) 115011 DOI:10.1063/1.4999833

K. Nishio, T. Ohnishi, M. Osada, N. Ohta, K. Watanabe, K. Takada, "Influences of high deposition rate on LiCoO<sub>2</sub> epitaxial films prepared by pulsed laser deposition", Solid State Ionics. 査読有 285 (2016) 91-95. DOI:10.1016/j.ssi.2015.06.006

K. Nishio, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, N. Ohta, K. Watanabe, K. Takada, "Orientation alignment of epitaxial LiCoO<sub>2</sub> thin films on vicinal SrTiO<sub>3</sub> (100) substrates", Journal of Power Sources. 査読有 325 (2016) 306-310. DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.06.015

R. Miyazaki, N. Ohta, T. Ohnishi, Kazunori Takada, "Anode properties of silicon-rich

amorphous silicon suboxide films in all-solid-state lithium batteries”, Journal of Power Sources. 査読有 329 (2016) 41-49.  
DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.08.070

[学会発表](計 20 件)

N. Ohta, J. Sakabe, T. Ohnishi, K. Takada, “Porous Amorphous Si Film Anodes for All-Solid-State Li Batteries”. IMLB2018. (2018).

N. Ohta, J. Sakabe, R. Miyazaki, T. Ohnishi, K. Takada, “Si Anodes in Thiophosphate-Based Solid Electrolytes”. 16th Asian Conference on Solid State Ionics. (2018).

大西 剛. 「現場の研究者による薄膜技術を用いた全固体電池の研究開発」. 全固体電池セミナー. (2018).

太田 鳴海, 大西 剛, 高田 和典. 「シリコンナノ粒子の全固体リチウム電池用負極材料としての特性」. 第 59 回電池討論会. (2018).

大西 剛, 本林秀文, 田崎雄三, 木本健太郎, 高田 和典. 「LLZ 系固体電解質焼結体の特性評価」. 第 50 回電池討論会. (2018).

大西 剛. 「酸化物系全固体電池の基礎と最新動向および今後展望」. 技術セミナー. (2018).

大西 剛. 「薄膜技術を用いた固体リチウムイオン電池研究」. スパッタリング及びプラズマプロセス技術部会 第 153 定例研究会. (2017).

N. Ohta, R. Miyazaki, J. Sakabe, T. Ohnishi, K. Takada, “Amorphous Si-Based Film: High-Performance Anode Material for All-Solid-State Lithium Batteries”. 2017 International Workshop on Electrified Interfaces for Energy. (2017).

K. Nishio, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, N. Ohta, K. Watanabe, K. Takada, “In-plane orientation alignment of LiCoO<sub>2</sub> epitaxial films”. 21th International Conference on Solid State Ionics. (2017).

T. Ohnishi, “Cation stoichiometry control for high-quality epitaxy of complex oxides by pulsed laser deposition”. ACCGE-21/OMVPE-18. (2017).

N. Ohta, R. Miyazaki, J. Sakabe, T. Ohnishi, K. Takada, “High-Capacity Si Anodes in Solid Sulfide Electrolytes”. 1st World conf on Solid Electrolytes for Advanced Applications. (2017)

太田 鳴海, 坂部 淳一, 大西 剛, 高田 和典. 「全固体電池用 Si 負極膜材料のナノ多孔構造導入によるサイクル特性改善」. 第 58 回電池討論会. (2017).

T. Ohnishi, “Epitaxial Thin Film Growth for Interface Research on All Solid-State Li-Ion batteries”, 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016 (WCSM-2016) . (2016).

姿 祥一, 齋藤 紀子, 渡邊 賢, 大西 剛, 田村直貴, 金 濟徳, 本間格. 「透光性 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 固体電解質を用いた電池作製と特性評価」. 電気化学会第 83 回大会. (2016).

N. Saito, S. Sugata, K. Watanabe, A. Watanabe, T. Ohnishi, H. Haneda, I. Honma, “Al-doped Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Transparent Ceramics Synthesized through Polymerized Complex Method”, 13th International Conference on Ceramic Processing Science. (2016).

K. Mitsuishi, T. Ohnishi, Y. Tanaka, T. Ohno, T. Takada, “La ordering in epitaxial Li<sub>3-x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> films and its effects on Li-ion conduction”, 11th Asia-Pacific Microscopy Conference(APMC11). (2016).

T. Ohnishi, “Thin film approach for interface research on solid-state Li-ion batteries”, EMN Meeting on Power Sources. (2016).

大西 剛. 「PLD 法による複酸化物薄膜の作製：基礎と応用」. 誘電体・磁性体若手 夏の学校. (2016).

太田 鳴海, 宮崎 怜雄奈, 大西 剛, 高田 和典. 「全固体リチウム電池における a-SiO<sub>x</sub> 薄膜の負極特性」. 第 57 回電池討論会. (2016).

大西 剛, 西尾和記, 三石 和貴, 高田 和典. 「SrTiO<sub>3</sub>(100)微傾斜基板による LiCoO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の配向制御」. 第 42 回固体イオニクス討論会. (2016).

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<https://www.nims.go.jp/group/battery/index-jpn.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

## (2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。