

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：基盤研究 (A)
 研究期間：2005 ～ 2008
 課題番号：17205017
 研究課題名 (和文) 全固体薄膜二次電池材料のレーザー・コンビナトリアル法による開発
 研究課題名 (英文) Development of All Solid State Thin Film Rechargeable Batteries by Laser Combinatorial Method
 研究代表者
 河村 純一 (KAWAMURA JUNICHI)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：50142683

研究成果の概要：

コンビナトリアル薄膜リチウム電池作成装置およびその評価システムを完成させた。これを用いて、15mm 角の基板上に最大 16 個の全固体薄膜リチウム二次電池を製造し、その電池特性をマルチプローブ CV 測定装置で計測、電池構成部材の構造変化を顕微ラマン散乱により *in situ* に計測・評価する事ができるようになった。その結果、5V 級高電圧正極薄膜の開発、酸化物負極薄膜の開発、ワイドギャップ固体電解質薄膜の開発などで成果が得られ、最終年度では金属リチウムを負極に用いた高性能薄膜リチウム二次電池の開発に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2006 年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2007 年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
2008 年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
年度			
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学 ・ 機能材料・デバイス

キーワード： 薄膜リチウム二次電池、パルス・レーザー蒸着法、コンビナトリアル法
マイクロ電源、固体電解質

1. 研究開始当初の背景

薄膜リチウム二次電池は、1982 年に我が国の日立製作所から最初の報告が出されて以降、様々な努力にも関わらず、実用化には至らず、本研究を開始した 2004 年当時は殆ど注目されていなかった。多くの研究機関が撤退した後、当時の薄膜リチウムイオン電池の研究は、我々のグループ以外には米国のオークリッジ国立研究所(ORNL)とフランス

のボルドー固体化学研究所(ICMCB)が残っているのみで、他は ORNL の技術(LIPON 電解質のスパッタ膜を用いた薄膜電池)の応用が散見するのみであった。

当時、将来的なマイクロデバイス時代を見越して、薄膜リチウム電池の基礎研究を進めていた我々のグループでは、「優れた特性を持ち、長期的に安定で、絶対的な安全性を補償でき、半導体デバイスとも比肩しうる全固

体薄膜リチウム二次電池を開発する」ことを長期的な目標に掲げ、それに近づくために、幾つかの中間目標を設定した。

1. 全固体リチウム二次電池の特性向上のカギは材料開発にあると考え、最適な材料組み合わせの探索を行う。
2. 個別材料に留まらず、固体電解質と活物質(正極・負極)との界面の物理化学的・電気化学的挙動解明を進める。
3. 薄膜化によりバルクと異なる電池特性をもたらす要因を解明するため、薄膜電池の構造・物性評価技術を確立する。

この中で、当時、材料開発と材料組み合わせについては、殆ど研究が進んでおらず、ORNL のグループによる、固体電解質にLIPON を用いた、Li/LIPON/遷移金属酸化物正極(LiCoO₂ 等)の組み合わせのみが多く研究されていた。

そこで、我々は固体薄膜材料探索に近年しばしば利用されている、コンビナトリアル手法を用い、全固体薄膜リチウム二次電池専用のコンビナトリアル薄膜電池作成・評価システムの開発を行う事とした。当時は、そのような報告は皆無であり、電池材料のコンビナトリアル薄膜化、コンビナトリアルライブラリの評価法、コンビナトリアル薄膜電池の作成装置開発、コンビナトリアル薄膜電池のコンビナトリアル電池評価技術開発など、全てを新たに製作する必要があった。

2. 研究の目的

上記の背景事情から、本研究の目的を課題名の通り以下のように設定した。

目的: 薄膜リチウム二次電池材料のレーザーコンビナトリアル法による開発

この目的を達成するために、まず次の開発課題を設定した。

- (1) コンビナトリアル PLD 薄膜作成装置の開発
 - (2) コンビナトリアル薄膜ライブラリの顕微ラマン散乱による構造解析
 - (3) コンビナトリアル電池評価装置の開発
また、これらの装置を用いた薄膜電池材料・技術の探索として
 - (4) 正極材料、特に高電圧・安定正極を目指した複合酸化物正極の探索
 - (5) 負極材料、特に合金・金属酸化物負極の探索
 - (6) 固体電解質、特に安定で可逆的な固体電解質薄膜の探索
- を目標に、研究開発を遂行した。

3. 研究の方法

[研究チームと役割分担]

当初の計画メンバーは、代表者 河村、分担者 神嶋、服部であったが、その後、分担者として桑田が加わり、薄膜作成と電気化学

評価など本研究の主要部分を分担した。更に、3年目から小島が加わり、固体内イオン伝導機構と構造変化に関する検討に参加した [図1]。また、国外の協力者として、当初、フランスの Julien 教授、M.Maglione 博士の協力を得て開始し、その後、インドの Selvasekarapandian 教授、R.Baskaran 博士、またフランスの L.Dupont 教授、Brazier 博士との共同研究に発展した。

[研究の手順]

初年度(2005年度)には、主に装置導入と立ち上げとして、(1) コンビナトリアル PLD 装置の開発・導入、(2) コンビナトリアル電気化学測定装置の開発を行った。

2年目(2006年度)には、次の技術開発と材料の基礎研究を進めた。(1) 連続組成分布薄膜作成法(CCS-PLD 法)の開発、(2) 固体電解質薄膜作成に必要なレーザーの波長依存性の検討、(3) リチウムイオン伝導体の特性評価と構造解析、(4) リチウムイオン伝導性高分子電解質の特性評価

3年目(2007年度)は、(1)装置開発がほぼ完成し、それを用いたコンビナトリアル電池や(2)シーケンシャル電池製造が可能となり、(3)材料組み合わせ探索と試作電池評価を開始した。

4年目(2008年度)には、これまでに開発した技術を用いて、(1)混合正極を用いた電池特性の最適化、(2)固体電解質薄膜の新規探索(3) 新規薄膜リチウムイオン二次電池の特性評価、を行ない、薄膜リチウム二次電池の今後の発展に必要な基礎的な現象理解のポイントを整理検討した。

4. 研究成果

本研究で得られた成果を要約すると、

1. コンビナトリアル薄膜リチウム電池作成装置を完成した。
2. コンビナトリアル薄膜評価に顕微ラマン散乱システムを構築した。
3. マイクロ電池ライブラリの評価用にマルチプローブ CV 測定システムを完成させた。
4. これらを用いて、高電圧正極となる Li-Co-Ni-Mn-O の混合正極の評価を行った。
5. レーザー波長を最適化し、従来不可能とされたワイドギャップ固体電解質の薄膜化に成功した。
6. 上記により金属リチウムを用いた高電圧・高性能薄膜リチウム二次電池が作成できた。
7. 薄膜電池の劣化機構解明を行い界面安定性とバンドアラインメントの重要性を見いだした。

以下、装置開発とそれにより行われた主な

研究成果を年度を追って説明する。

1年目(2005年度) 平成17年度

初年度は、主に装置の設計・製作と導入を行った。

1. コンビナトリアル PLD 装置の開発・導入
本研究のメイン装置である、コンビナトリアル PLD 装置の設計・発注・導入を行った。薄膜電池用としてのコンビナトリアル PLD 装置は、世界で初めてであり、様々な試行錯誤の末に、四つのターゲットに対してガルバノ・ミラーによるレーザーสキャンでレーザー蒸着する事により多層薄膜化する事に成功した。この技術は、その後、3年目に完成されてシーケンシャル製造法として発表された。



図1 本研究で開発導入されたレーザースキャン PLD システム

2. コンビナトリアル電気化学測定装置の開発

コンビナトリアル薄膜電池の基本構造を設計し、また、その電気化学的評価装置を開発するため、制御コンピュータとコンピュータ制御電源、マルチチャンネル AD 変換ユニットからなる電気化学測定システムの基本装置を購入し、そのプログラム開発を行った。この作業は、平成19年度まで続き、マルチチャンネル CV 測定システムとして完成した。

2年目(2006年度) 平成18年度

(1) 連続組成分布薄膜作成法(CCS-PLD 法)の開発

レーザーコンビナトリアル手法の一つである、CCS-PLD 法を用い、複数のターゲットに照射するレーザーパルスの位置と頻度をコンピュータ制御することで、種々の組成の正極薄膜を連続的に製造する事に成功した。この方法を用いて、種々の複合酸化物正極の薄膜ライブラリを作成し顕微ラマン散乱による構造と安定性評価に成功した。この結果、 $\text{LiCoO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ の混合正極においては、中間組成において構造安定化と高電圧化が

期待できる事が分った。

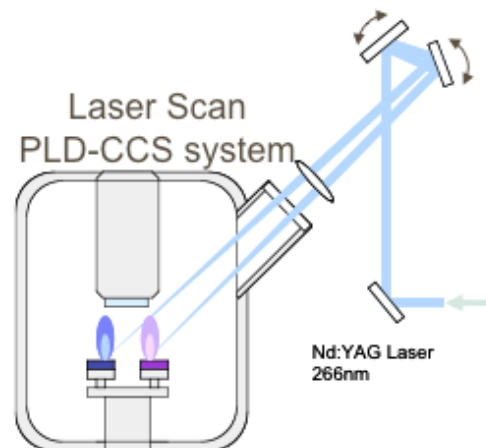


図2 レーザースキャン連続組成分布薄膜作成法(CCS-PLD 法)の模式図



図3 CCS-PLD 法で作成した混合正極薄膜ライブラリ

(2) 固体電解質薄膜作成に必要なレーザーの波長依存性の検討

レーザーコンビナトリアル手法を用いる上で、大きな障害であった材料による薄膜形成性の違い、特に固体電解質の成膜における困難性を詳細に検討した。その結果、材料の光学ギャップとレーザー波長の関係が主要因である事を突き止め、レーザー波長を最適化することで、従来は PLD では製膜不可能とされていた、リン酸系やホウ酸系ガラスの良質な薄膜化に成功した。これは、その後、平成20年度において、リン酸リチウムガラス薄膜を用いた高性能薄膜リチウム二次電池の完成に至る重要な発見となった。

(3) リチウムイオン伝導体の特性評価

バルクで良い特性が知られている LiBiP_2O_7 , $\text{Li}_2\text{AlZr}(\text{PO}_4)_3$, Li_8PVO_8 等について固体電解質材料としての可能性を検討し、 Li_8PVO_8 が優れた薄膜リチウムイオン二次電池材料として使える事を見いだした。

(4) リチウム伝導性高分子電解質の研究

無機ガラスと並んで薄膜リチウム電池には有効と期待される、高分子固体電解質の薄膜と物性評価を行なうため、インドの Selvasekarapandian 教授らのグループおよび、ポスドクの Baskaran 博士らとの共同研

究を進めた。PVAc-PVdF ベースの高分子膜を用いリチウム電池特性評価を行ったがイオン伝導特性は良好であるものの、薄膜リチウム電池としての特性は不十分であった。

3年目(2007年度) 平成 19 年度

(1) コンビナトリアル電池作成・評価法の完成

前年度から開発を進めてきたレーザーシカン連続組成分布薄膜作成法(LS-CCS-PLD法)を発展させ、一枚の基板の上に組成の異なる 16 個の薄膜電池を一括作成することに成功した。一つの電池は、2mm×1mm で 15mm 角の石英基板上に 16 個形成した。

また、17 年度より独自に開発を進めて来たマルチチャンネル CV 装置により 16 個の薄膜電池を一括して電気化学評価できるようになった。

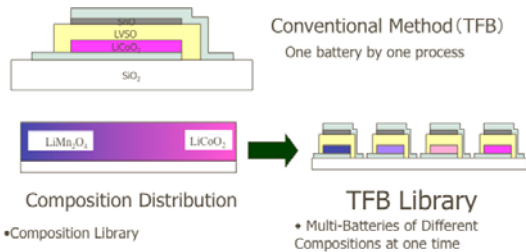


図 4 コンビナトリアル法による薄膜電池ライブラリ作成の原理図



図 5 コンビナトリアル薄膜電池

(2) シーケンシャル電池作成法の開発

前年度までに開発した自動マスク交換方式の PLD チャンバーにより、薄膜電池作成の全プロセスを真空を破る事無く実行できるようになった(シーケンシャル作成)。これにより、薄膜電池作成の歩留まり率は大幅に向上した。

(3) 固体電解質薄膜用 PLD 技術最適化

薄膜固体電池材料で最も重要となる固体電解質の作成法についても、レーザー波長とパルス強度等を最適化する事により、これまで均質な薄膜化が困難であった種々のリチウムリン酸塩やホウ酸塩、ケイ酸塩、アルミ

ン酸、ジルコン酸系についても、良質な薄膜が得られるようになった。これにより、薄膜電池材料の組み合わせ自由度が格段に増加し、金属リチウム負極に対しても安定な固体電池を作成することに成功した。

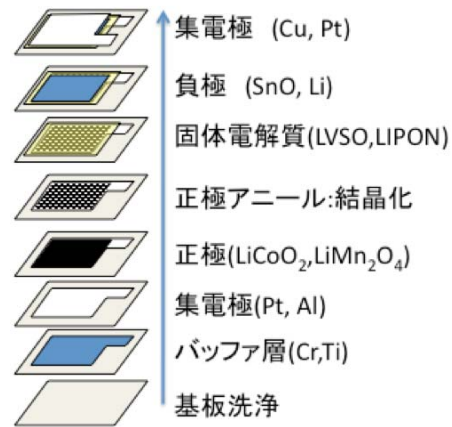


図 6 シーケンシャル製膜法による薄膜リチウムイオン二次電池の作成手順

4年目(2008年度) 平成 20 年度

最終年度にあたり、これまでに開発した装置・技術を用いて、正極・固体電解質・負極・中間バッファ層などの物質組成についてコンビナトリアル法による電池組成最適化を進め、これまでの成果の公表を進めた。

(1) 混合正極を用いた電池特性の最適化 LiCoO₂-LiMn₂O₄ 系、LiNiO₂-LiCoO₂ 系を対象に、コンビナトリアル手法により混合正極薄膜を作成し、X 線・ラマン散乱および薄膜電池特性の検討を行った。その結果、混合組成で格子エネルギーが増加し、高電圧正極が得られる事が分った。

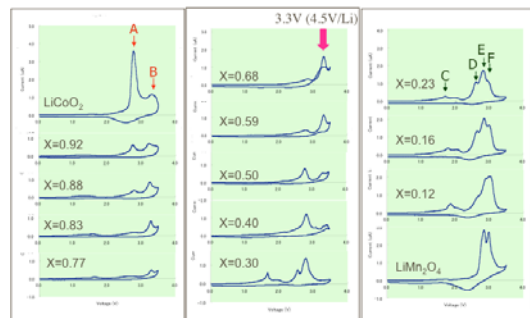


図 7 コンビナトリアル薄膜電池 (LiCoO₂-LiMn₂O₄ 混合正極) に対する、マルチチャンネル CV 測定の結果。

(2) 固体電解質薄膜の新規探索

フランスの L.Dupont 教授らとの共同研究により、これまで用いて来た Li-V-Si-O 系ガラス固体電解質は負極界面での還元と結晶化にともなう劣化が明確になった。一方、ArF エキシマレーザーを用いて種々の固体電解質薄膜の探索・評価を行い、Li₃PO₄ および

Li₄SiO₄についても良質な薄膜が得られ、極めて安定で高性能な薄膜リチウム電池が得られる事が明らかとなった。

まとめ

本研究により、薄膜二次電池材料の探索に必要なコンビナトリアル薄膜電池作成・評価システムの雛形が完成し、混合酸化物正極、酸化物負極、複合固体電解質などの開発に利用できる事が示された。また、薄膜リチウム二次電池の材料として新たな材料組み合わせが多数見つかると本手法の有効性が確かめられた。本研究開始時点では殆ど注目されていなかった、固体薄膜電池は、今ではエネルギー・ハーベスティングの要として脚光を浴びている。隔世の感があると同時に更なる研究の必要を痛感している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 34 件)

1. Naoaki Kuwata, Naoya Iwagami, Junichi Kawamura, "ArF excimer laser deposition of wide-band gap solid electrolytes for thin film batteries", Solid State Ionics, 180, (2009)644-648.(査読有)
2. N.Kuwata, N. Iwagami, Y. Matsuda, Y. Tanji, and J. Kawamura, "Thin Film Batteries with Li₃PO₄ Solid Electrolyte Fabricated by Pulsed Laser Deposition", ECS Transactions, 16 (2009) 53-60.(査読有)
3. R. Baskaran, N. Kuwata, O. Kamishima, J. Kawamura, S. Selvasekarapandian, "Structural and electrochemical studies on thin film LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ by PLD for micro battery", Solid State Ionics, 180 (2009) 636-643.(査読有)
4. Brazier, L. Dupont, L. Dantras-Laffont, N. Kuwata, J. Kawamura, J.-M. Tarascon. "First Cross-Section Observation of an All Solid-State Lithium-Ion "Nanobattery" by Transmission Electron Microscopy", Chemistry of Materials, 20 (2008), 2352-2359.(査読有)
5. R.Baskaran, S.Selvasekarapandian, N.Kuwata, J.Kawamura, T.Hattori. "Structure, thermal and transport properties of PVAc-LiClO₄ solid polymer electrolytes", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68 (2007), 407-412.(査読有)
6. Y.Iriyama, Y.Tachibana, R.Sasaoka, N.Kuwata, T.Abe, M.Inaba, A.Tasaka, K.Kikuchi, J.Kawamura, Z.Ogumi. "Preparation of lithium manganese oxide fine particles by spray pyrolysis and their electrochemical properties", Journal of Power Sources, 174 (2007), 1057-1062.(査読有)
7. Selvasekarapandian, O. Kamishima, J. Kawamura, T. Hattori, "Structural and impedance analysis of LiBiP₂O₇", Journal of Solid State Electrochemistry, 10 (2006), 434-438.(査読有)
8. N.Kuwata, R.Kumar, K.Toribami, T.Suzuki, T.Hattori, J.Kawamura., "Thin film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition", Solid State Ionics, 177 (2006), 2827-2832.(査読有)
9. M.S.Bhuvanewari, S.Selvasekarapandian, O. Kamishima, J. Kawamura, T. Hattori, "Synthesis and structural analysis of Lithium nickel vanadate", Materials Chemistry and Physics, 91 (2005), 94-98.(査読有)

他

〔学会発表〕(計 39 件)

1. 桑田直明, 松田康孝, 河村純一 "Li₃PO₄を固体電解質とする薄膜リチウム電池の電気化学特性", 第34回固体イオンニクス討論会(2008.12.4), 東京.
2. 桑田直明, R.Baskaran, 河村純一, 服部武志, "コンビナトリアルPLD法による薄膜リチウムイオン二次電池の作成", 第49回電池討論会(2008.11.5), 堺市.
3. L.Dupont, A.Brazier, L.Laffont, N.Kuwata, J.Kawamura, J.M.Tarascon, "On the way to the in situ observation of an all solid state nanobattery cycling in a TEM" 214th ECS Meeting (2008.10.12), Hawaii.USA
4. N.Kuwata, N.Iwagami, Y.Matsuda, Y.Tanji, J.Kawamura, "Thin Film Batteries with Li₃PO₄ Solid Electrolyte Fabricated by Pulsed Laser Deposition" 214th ECS Meeting (2008.10.12), Hawaii.USA
5. J.Kawamura, N.Kuwata, O.Kamishima, Y.Matsuda, T.Hattori, "Thin Film Micro-Batteries Prepared by Combinatorial PLD Method", 214th ECS Meeting (2008.10.12), Hawaii.USA
6. J.Kawamura, N.Kuwata, O.Kamishima, Y.Matsuda, T.Hattori., "Thin film batteries prepared by combinatorial PLD method" 11th Asian conference on Solid State Ionics (2008.6.9), Coimbatore, India. (招待)
7. R.Baskaran, N.Kuwata, O.Kamishima, Y.Matsuda, J.Kawamura, "Lithium-ion micro battery based on thin film LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ by PLD: A micro-raman

- study”, 11th Asian conference on Solid State Ionics (2008.6.9), Coimbatore, India.
8. N.Kuwata, N.Iwagami, J.Kawamura “Thin film wide band gap solid electrolytes and All-Solid-State lithium batteries” 11th Asian conference on Solid State Ionics (2008.6.9), Coimbatore, India
 9. Naoaki Kuwata, Naoya Iwagami, Junichi Kawamura, “ArF Excimer Laser Deposition of Wide Band Gap Solid Electrolytes for Thin Film Batteries”, The 2nd International Conference on Physics of Solid State Ionics (2007.12.17), 長津田.
 10. R.Baskaran, N.Kuwata, O.Kamishima, J.Kawamura, S.Selvasekarapandian “Structural and Electrochemical Studies on Thin Film $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by PLD for Microbattery”, The 2nd International Conference on Physics of Solid State Ionics (2007.12.17), 長津田.
 11. R.Baskaran, N.Kuwata, O.Kamishima, S.Selvasekarapandian, J.Kawamura “Structural and Electrochemical Properties of Thin Film $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by PLD for Micro Battery”, 第 33 回固体イオニクス討論会 (2007.12.6), 名古屋.
 12. 岩上 直矢, 桑田 直明, 河村 純一 “ArF エキシマレーザーを用いたワイドギャップ固体電解質の薄膜化”, 第 33 回固体イオニクス討論会 (2007.12.6), 名古屋.
 13. 桑田 直明, 神嶋 修, 松田 康孝, 河村 純一, “コンビナトリアルPLD 法による複合正極と薄膜電池の作製”, 第 33 回固体イオニクス討論会 (2007.12.6), 名古屋.
 14. 岩上直矢, 桑田直明, 河村純一 “ArFエキシマレーザーPLD法により作製したリチウムイオン伝導性薄膜の物性” 日本物理学会第 62 回年次大会 (2007.9.21), 札幌.
 15. 遠藤裕子, 桑田直明, 河村純一 “PLD法により作製されたSn-In薄膜のリチウム電池負極特性”, 日本物理学会第 62 回年次大会 (2007.9.21), 札幌.
 16. Naoaki Kuwata, Takaya Suzuki, Junichi Kawamura, “Characterization of Thin Film Batteries $\text{SnO/LVSO/LiMn}_2\text{O}_4$ Fabricated by Pulsed Laser Deposition”, 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16) (2007.7.2), 上海, 中国
 17. 岩上直矢, 桑田直明, 神嶋修, 河村純一 “ $\text{Li}_3\text{VO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 系薄膜の電気的性質と光学的性質”, 第 32 回固体イオニクス討論会 (2006.11.27), 福岡.
 18. J.Kawamura, N.Kuwata, T.Suzuki. “Thin film Batteries using LiMn_2O_4 fabricated by sequential pulsed laser deposition” 2006 Joint

- International Meeting, 210th Meeting of The Electrochemical Society (2006.10.29), Cancun, Mexico.
19. Junichi Kawamura “Cathode Materials for All Solid State Thin Film Batteries Prepared by Pulsed Laser Deposition”, 10th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-10) (2006.6.13), Kandy, Sri Lanka.
 20. 鈴木貴也, 桑田直明, Ranveer.Kumar, 河村純一, “PLD法による LiMn_2O_4 薄膜の作成と薄膜電池特性”, 第 31 回固体イオニクス討論会 (2005.11.27), 新潟.
 21. J.Kawamura, N.Kuwata, K.Toribami, R.Kumar, T.Hattori, “Thin film Lithium ion Batteries Prepared only by Pulsed Laser Deposition”, 15th International Conference on Solid State Ionics (2005.7.17), Baden-Baden, Germany.

[図書] (計 2 件)

1. T.Kudo, J.Kawamura. “Fast Ionic Conductors”, Materials for energy conversion devices, (2005), pp.174-211.
2. J.Kawamura. “Thin film batteries”, Solid State Ionics for Batteries, T.Minami, Springer-Verlag, (2005), pp.64-72.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 純一 (Kawamura Junichi)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：50142683

(2) 研究分担者

神嶋 修 (Kamishima Osamu)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：90321984
桑田 直明 (Kuwata Naoaki)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00396459
服部 武志 (Hattori Takeshi)
東京理科大学・物理学科・教授
研究者番号：20029234
小島 彬 (Kojima Akira)
滋賀県立大学・工学部・准教授
研究者番号：24201404