様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２５年５月３１日現在

機関番号：82108
研究種目：若手研究（Ｂ）
研究期間：2010～2012
課題番号：22760518
研究課題名（和文）酸化物エピタキシャル全固体薄膜 Li イオン電池の創成
研究課題名（英文）Construction of oxide epitaxial all solid-state Li-ion batteries

研究代表者
大西　剛（OHNISHI　TSUYOSHI）
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者
研究者番号：80345230

研究成果の概要（和文）：全固体 Li イオン電池の超高出力化を最終目標として、正極活物質である $LiCoO_2$ と大気中で安定且つ高いイオン伝導性をもつ酸化物固体電解質 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ のエピタキシャル薄膜化、および配向制御に成功した。また、集電体材料として $SrRuO_3$、Sr_2RuO_4、$Sr_3Ru_2O_7$ のエピタキシャル薄膜化に成功し、蒸発等で失われやすい Li や Ru を含むこれら化合物の薄膜組成制御方法を確立した。各々の薄膜はバルク単結晶と同等な特性（充放電容量、イオン伝導性、電子伝導性）を示した。

研究成果の概要（英文）：The final goal is to develop ultimately high-power all solid-state Li-ion batteries. In order to achieve this, I have succeeded in making epitaxial, orientation controlled $LiCoO_2$ thin films, which work as cathode active material, $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ thin films, which work as air-stable highly ion conducting oxide solid electrolyte, and $SrRuO_3$, Sr_2RuO_4, and $Sr_3Ru_2O_7$ thin films, which work as current collector. Through this study, I have established the way to control the composition of compound thin films containing Li and Ru elements, which are easily lost due to evaporation or gas scattering. All obtained thin films show single crystal bulk equivalent electric properties: charge/discharge capacity, ionic conductivity, and electronic conductivity, respectively.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総　計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学
科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性
キーワード：機能性セラミックス

１．研究開始当初の背景

申請時当初、リチウムイオン電池はラップトップ PC や携帯電話の電源用途に加えハイブリット自動車や電気自動車等の車載用電源としての移行期であり、大容量・大型化が進みつつあった。しかしながら、主にラップトップ PC 用途で発火、発煙事故が相次ぎ、大規模なリコールが度々発生した。その後も、最新鋭旅客機のボーイング 787 にもリチウムイオン電池が搭載されたが、未だ原因ははっきりしていないものの、リチウムイオン電池の発煙事故が起き、長期にわたり飛行停止と

なった。リチウムイオン電池は数ある二次電池の中で最もエネルギー密度が高いため、様々な用途への応用が期待される。エネルギー密度が高い一番の理由は４V級の高い作動電圧によっており、これは水の分解電圧 1.2 V を優に超え、もはや電解液として水溶液が使えないため有機溶媒が用いられているが、有機溶媒は可燃性であり、内部短絡時や過充電／過放電時に発火や発煙、場合によっては爆発の危険性をはらんでいる。大容量・大型化が進めば電解液量が増えるだけでなく放熱が困難となり、安全性に対する懸念はきわめて深刻な問題となる。

２．研究の目的

リチウムイオン電池の安全性を確保できる抜本的な解決策の一つは、電解質として不燃性の無機固体電解質を用いる全固体化があげられる。しかしながら現在研究段階の全固体リチウムイオン電池は一般に出力性能が低いため、その実用化に際してはこの問題を解決する必要がある。そこで、本研究の最終目標はリチウムイオン伝導性セラミックを用いた不燃性リチウムイオン電池を高出力化することである。

これまでの全固体リチウムイオン電池に関する研究の結果、電池出力の律速段階は主に正極活物質／固体電解質等の界面におけるイオン移動であることがわかっており、高出力化のためにはこれらの界面を改良することが必要である。この課題への取り組みでは、電池内に存在する種々の界面にけるイオン伝導現象を単純な一次元系として取り扱うことが好適である。そこで、配向制御したエピタキシャル正極活物質薄膜の作製、硫化物と違い大気中で安定且つ高いイオン伝導性をもつ酸化物固体電解質のエピタキシャル薄膜化、高容量をもつ結晶性負極活物質のエピタキシャル薄膜化、もしくは Li 金属薄膜の蒸着・Li-In 合金の圧着、そして最後にこれらを積層することで、超高出力な全固体エピタキシャルリチウムイオン電池を創成することを目的とした。

３．研究の方法

電池材料の薄膜化には、複酸化物の薄膜化で高品質な薄膜が得られているパルスレーザー堆積(PLD)法を用い、製膜条件の厳密制御によりバルク単結晶品質でかつ原子レベルの表面平坦性を持つエピタキシャル薄膜を得た。各電池材料薄膜の特性は以下のようにして評価した。得られた薄膜の結晶性は X 線回折および反射高速電子線回折により、薄膜表面形態は原子間力顕微鏡により評価した。正極材料薄膜については硫化物固体電解質粉末と Li-In 合金負極をプレス法により積層して電池セルを組み、充放電特性を調べた。固体電解質薄膜については薄膜表面にギャップを設けた金属電極を蒸着し、温度を変えながら AC インピーダンス測定をすることによりにより、イオン伝導度とその活性化エネルギーを見積もった。

４．研究成果

まず最初に正極活物質となる $LiCoO_2$ と、$LiCoO_2$ と相性のよい金属伝導性酸化物である $SrRuO_3$、Sr_2RuO_4、$Sr_3Ru_2O_7$ を集電体材料としてエピタキシャル薄膜化を行った。高結晶性の $LiCoO_2$ を得るには、化学量論組成の $LiCoO_2$ をターゲットに用いた場合、材料がアブレーション（剥離・蒸発）するギリギリの低いレーザーエネルギー密度が有効であることがわかったが、単位面積あたりの充電容量を稼ぐために厚い薄膜を得ようとすると 24 時間以上の成膜時間がかかってしまい実践的ではなかった。ただ、この実験の結果、薄膜の結晶性は薄膜組成で大きく左右されることを確認できた。そこで、薄膜堆積速度が稼げる高いエネルギー密度でも科学量論組成の高結晶性薄膜が得られるよう、予め組成を変調したターゲットを用いた結果、高結晶性と高速堆積が両立できることを突き止めた。得られた $LiCoO_2$ 薄膜の正極特性はバルクに近い 100 mAh/g 以上の充放電容量が達成できた。$SrRuO_3$、Sr_2RuO_4、$Sr_3Ru_2O_7$ においても同様に、堆積した薄膜の組成に結晶性が大きく左右されることがわかり、成長条件を最適化することで高結晶性且つ配向を制御したエピタキシャル薄膜を得ることに成功した。集電体として重要な電子伝導度もバルク単結晶と同等の 200 μΩcm 以下の低抵抗率を達成した。

次に、大気中でも安定な酸化物の固体電解質である $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ のエピタキシャル薄膜化に取り組んだ。試行錯誤的に成膜条件を変化させることで最適な条件を見出すとともに、用いる単結晶基板の格子定数を選択することでエピタキシャル $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 薄膜の配向制御を達成した。リチウムイオン伝導度の評価では、薄膜面内の伝導度測定において、これまで用いていた $SrTiO_3$ 基板では $SrTiO_3$ 自体がもつわずかな電子伝導が問題となることを明らかにし、電子伝導を持ちえない $NdGaO_3$ 基板上にエピタキシャル薄膜化することで 10^{-4} S/cm オーダーのリチウムイオン伝導度が得られていることがわかった。

$Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ エピタキシャル薄膜の最適な作製条件は非常に過酷（1000℃前後かつ 10 Pa 以上の高酸素雰囲気）であったため、あらかじめ作製した $LiCoO_2$ 正極薄膜が $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 薄膜の作製条件に耐えられない可能性があるため固相エピタキシー法を検討した。これは、低温で 10 nm 程度の非晶

質 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 薄膜を堆積後、加熱することでエピタキシャル薄膜化し、その上に最適条件にて所望の厚さまで $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ エピタキシャル薄膜を堆積する手法である。その結果、固相エピタキシー法では 10^{-5} S/cm オーダーのリチウムイオン伝導度を持つ $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 薄膜が得られた。

$Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 薄膜のさらなる高イオン伝導化を目指し、$LiCoO_2$ 薄膜の作製時と同様に、成膜条件制御では限界のある薄膜組成の制御方法として、出発組成となるターゲットの組成を変調するとともに、$Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 結晶相とは異なる第二結晶相と Li 酸化物-La 酸化物-Ti 酸化物の擬三元相図を考慮することで成膜条件による組成逸脱挙動を理解し、最適なターゲット組成を選ぶことで高品質化を目指した。Li 化合物の PLD 法による薄膜作製では一般に Li のみが失われると考えられ Li 過剰のターゲットが用いられるが、この場合に得られた薄膜の異相を詳細に解析すると、低温では Li 過剰の結晶相である $Li_4Ti_5O_{12}$ や $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ が異相として存在し、Li のロスは高温での蒸散により起きることが示唆された。一方で基板温度を上げると、今度は Li 量は減るが La 過剰の $La_2Ti_2O_7$ が異相として析出し、その歪んだ結晶構造から目的主相である $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ の結晶性が大きく失われることがわかった。結果として Li 過剰 La 不足の $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ ターゲットにて成膜条件を整えることで原子レベルで平坦な表面を持ち、10^{-4} S/cm 後半のほぼバルクと同等な Li イオン伝導度をもつエピタキシャル薄膜が得られることがわかった。

最後にこれらの電池材料の積層に着手した。$LiCoO_2$ エピタキシャル薄膜の正極特性を評価するために電子伝導性基板として Nb:0.5 wt%ドープの $SrTiO_3$ 基板を用いていたが、ミクロンオーダーの厚膜 $LiCoO_2$ を堆積すると $LiCoO_2$/ Nb:0.5 wt%ドープ $SrTiO_3$ 界面の抵抗が激増することがわかった。調査の結果 Nb:0.5 wt%ドープ $SrTiO_3$ 基板の薄膜界面側が絶縁化していることを突き止めた。おそらくリチウムの基板内への拡散が原因と考えられた。そもそも Nb:0.5 wt%ドープ $SrTiO_3$ は縮退半導体であり、その電子キャリア密度は 10^{20} cm^{-3} 台と低いのが原因と考え、集電体材料として作製していた金属伝導性 $SrRuO_3$ 薄膜（電子キャリア密度> 10^{22} cm^{-3}）を Nb:0.5 wt%ドープ $SrTiO_3$ との間に挿入したところ界面抵抗の増大は押さえられ、厚膜 $LiCoO_2$ でも薄膜と同様な電池動作が確認できた。また、その他のヘテロ構造として固体電解質である $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 薄膜上に正極の $LiCoO_2$ 薄膜を作製し、Nb:0.5 wt%ドープ $SrTiO_3$ 基板、もしくは $SrRuO_3$ バッファー層上と同等な $LiCoO_2$ エピタキシャル薄膜が作製できることを確認した。この組み合わせで薄膜電池を作製するには $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ が還元されない高電位の負極材料薄膜が求められるため、今後の課題である。

最後に、当初の目的である全固体エピタキシャルリチウムイオン電池の創成までは達成できなかったが、その準備段階として必要な諸技術をほぼ確立した。

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 19 件）

①N. Suzuki, R.B. Cervera, T. Ohnishi, K. Takada, “Silicon nitride thin film electrode for lithium-ion batteries”, J. Power Sources, 査読有 **231** (2013) 186～189
10.1016/j.jpowsour.2012.12.097

② T. Ohnishi, K. Takada, “High-rate Growth of High-crystallinity $LiCoO_2$ Epitaxial Thin Films by Pulsed Laser Deposition”, Appl. Phys. Express, 査読有 **5** (2012) 0550-1～3
10.1143/APEX.5.055502

③ T. Ohnishi, K. Takada, “Synthesis and Orientation Control of Li-ion Conducting Epitaxial $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ Solid Electrolyte Thin Films by Pulsed Laser Deposition”, Solid State Ionics, 査読有 **228** (2012) 80～82
10.1016/j.ssi.2012.10.001

④ 員数 8, 1 番目 K. Takada, 6 番目 T. Ohnishi, “Interfacial phenomena in solid-state lithium battery with sulfide solid electrolyte”, Solid State Ionics, 査読有 **225** (2012) 594～597
10.1016/j.ssi.2012.01.009

⑤ 員数 10, 1 番目 K. Mitsuishi, 2 番目 T. Ohnishi, 10 番目 T. Takada, “Nazca Lines by La ordering in $La_{2/3-2x}Li_{3x}TiO_3$ ion-conductive perovskite”, Appl. Phys. Lett., 査読有 **101** (2012) 073903-1～5
10.1063/1.4744886

⑥ 員数 10, 1 番目 X. Xiaoxiong, 2 番目 T. Takada, 4 番目 T. Ohnishi, “Tantalum oxide nanomesh as self-standing one nanometre thick electrolyte”, Energy & Environmental Science, 査読有 **4** (2011) 3509～3512
10.1039/C1EE01389K

⑦ 員数 8, 1 番目 X. Xiaoxiong, 2 番目 K. Takada, 7 番目 T. Ohnishi, “Self-organized core-shell structure for high-power electrode in solid-state lithium batteries”, Chemistry of Materials, 査読有 **23** (2011) 3798～3804

10.1021/cm103665w

⑧ T. Ohnishi, K. Takada, "Epitaxial thin film growth of $SrRuO_3$, $Sr_3Ru_2O_7$, and Sr_2RuO_4 from a $SrRuO_3$ Target by pulsed laser deposition", Appl. Phys. Express, 査読有 **4** (2011) 025501-1～3
10.1143/APEX.4.025501

⑨ T. Ohnishi, K. Takada, "Quality control of epitaxial $LiCoO_2$ thin films grown by pulsed laser deposition", J. Mater. Res., 査読有 **25** (2010) 1886～1889
10.1557/JMR.2010.0250

⑩ 員数 6, 1 番目 B.T. Hang, 2 番目 T. Ohnishi, 5 番目 K. Takada, "Lithium silicon sulfide as an anode material in all-solid-state lithium batteries", J. Power Sources, 査読有 **195** (2010) 3323～3327
10.1016/j.jpowsour.2009.11.136

〔学会発表〕（計 49 件）

① 大西剛、「PLD 法による Li-La-Ti-O 薄膜の結晶相制御と Li イオン伝導 / PLD 法による Li-La-Ti-O 薄膜の結晶相制御と Li イオン伝導」、第 38 回固体イオニクス討論会、2012/12/5、京都テルサ、京都

② T. Ohnishi, "$Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ Epitaxial Thin Film Growth on Nb doped $SrTiO_3$ Substrate", IUMRS-ICEM 2012, 2012/9/26, Pacifico Yokohama, 横浜

③ 大西剛、「PLD 法によるイオン伝導性 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ エピタキシャル薄膜の作製」、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012/9/13、愛媛大学・松山大学、松山

④ T. Ohnishi, "$Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ epitaxial thin film growth on conductive single crystal substrate", The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6), 2012/6/27, Mielparque Yokohama, 横浜

⑤ T. Ohnishi, "Epitaxial thin film growth of oxide solid electrolyte: $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$", The 8th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation (INC8), 2012/5/8, AIST Auditorium, つくば

⑥ 大西剛、「組成制御 PLD 法による高品質エピタキシャル $LiCoO_2$ 薄膜の作製」、第 37 回固体イオニクス討論会、2011/12/7、白兎会館、鳥取

⑦ 大西剛、「導電性単結晶基板上への $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ 薄膜のエピタキシャル成長」、第 52 回電池討論会、2011/10/20、タワーホール船堀、江戸川区

⑧ （Invited） T. Ohnishi, K. Takada "Nanometer-scale interfacial design for solid-state lithium batteries", The 7th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation (INC7), 2011/5/19, College of Nanoscale Science and Engineering, Albany, USA

⑨ T. Ohnishi, "Quality control of $LiCoO_2$ epitaxial thin films by Pulsed Laser Deposition", 2010 MRS Fall Meeting, 2010/12/2, Hynes Convention Center, Boston, USA

⑩ 大西剛、「PLD 法によるエピタキシャル $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ 薄膜の作製」、第 51 回電池討論会、2010/11/9、愛知県産業労働センター、名古屋

⑪ （招待）大西剛、「$SrTiO_3$ の PLD 成長における励起過程　組成制御」、第 6 回励起ナノプロセス研究会、2010/11/3、ビッグ・アイ国際障害者交流センター、大阪

⑫ T. Ohnishi, "Formation of $SrRuO_3$, $Sr_3Ru_2O_7$ and Sr_2RuO_4 thin films from a $SrRuO_3$ target by pulsed laser deposition", The 17th International Workshop on Oxide Electronics (WOE17), 2010/9/21, 淡路島夢舞台国際会議場、淡路

⑬ 大西剛、「Pulsed Laser Deposition: $SrRuO_3$ ターゲットを用いた $SrRuO_3$、$Sr_3Ru_2O_7$、Sr_2RuO_4 薄膜の作製」、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010/9/15、長崎大学文教キャンパス、長崎

⑭ T. Ohnishi, "High Quality Thin Film Synthesis of $LiCoO_2$ by Composition Controlled Pulsed Laser Deposition", The 4th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-4), 2010/6/23, Mielparque Yokohama, 横浜

６．研究組織

(1)研究代表者

大西　剛　（OHNISHI TSUYOSHI）
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ﾅﾉｱｰｷﾃｸﾄﾆｸｽ研究拠点・MANA 研究者
研究者番号：80345230

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし