

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420724

研究課題名(和文)エピタキシャル薄膜全固体二次電池の構築と界面研究

研究課題名(英文) Fabrication of epitaxial thin film solid-state secondary batteries and interface research

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・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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

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、固体電解質、そして集電体の酸化物エピタキシャル薄膜を作製するとともに、これらを積層することでエピタキシャル薄膜全固体二次電池の構築を試みた。各薄膜の最適な成長条件が大きく異なり想定していた組合せが許されなかったため、一部エピタキシャルをあきらめ非晶質の固体電解質を用いることで、薄膜全固体二次電池の構築に成功し、高出力な電池の作製に成功した。

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, oxide epitaxial thin films of cathode materials, solid electrolytes and current collectors were synthesized, and fabrication of epitaxial thin film solid-state secondary batteries were attempted by lamination of these. A part of epitaxial thin film was abandoned since scheduled combination was not allowed due to extremely different growth conditions of each film. Still, some high-power thin film solid-state batteries were successfully fabricated by using amorphous solid electrolyte thin films.

研究分野：工学

キーワード：機能性セラミックス

1. 研究開始当初の背景

携帯電話やノート PC の爆発的な普及とその高性能・高機能化により駆動電源となる二次電池には可能な限りの高いエネルギー密度が求められる。その結果、モバイル機器用の二次電池は Ni-Cd 電池、Ni 水素電池、そして Li イオン電池へと単位体積・単位重量あ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。それゆえ Li イオン電池に大きな期待がかかっているが、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る。これは発生電圧が水の分解電圧 1.2 V を優に超え、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る。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。よって現行の Li イオン電池には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 元素とあまって Li イオン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 Li イオン電池が必要だが、大型化することによって放熱の問題が生じ熱暴走・爆発の危険性が増す。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、衝突事故時等の 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・急減速時や急速充電時に必要な大電流での充放電特性が求められる。そこで、大電流での充放電が可能でかつ、電池部材に可燃性の材料が含まれない全固体 Li イオン電池に期待がかかっている。

2. 研究の目的

可燃性材料を含まない全固体 Li イオン電池の急速充放電特性(高出力)を飛躍的に向上させることを最終目標として、正極活物質、高いイオン伝導性をもつ酸化物固体電解質、集電体となる導電性酸化物、それぞれのエピタキシャル薄膜化と金属 Li および Li 合金薄膜の形成、最後にこれらを積層することで、高出力 Li イオン電池のモデルとしてエピタキシャル薄膜全固体二次電池の創成を目指した。複酸化物の薄膜化に長け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のエピタキシャル薄膜を得るとともに、原子レベルで連続的なヘテロエピタキシャル界面を作製し超高出力全固体 Li イオン電池の薄膜モデルと電池材料界面モデルを作製することを目的とした。

3. 研究の方法

酸化物のエピタキシャル薄膜化には PLD 法を用いた。また、研究期間の途中でウクライ

ナ情勢の悪化により Ne ガスの供給がままならず、PLD 用のエキシマレーザーが使えない状況となったため、別の成膜手法として RF マグネトロンスパッタ法を用い、主に非晶質薄膜の作製をおこなった。また、多結晶薄膜となるが、負極である金属 Li 薄膜の作製には雰囲気を厳密に管理した乾燥 Ar グローブボックス中に設置された抵抗加熱蒸着装置を用いた。作製した薄膜試料について、X 線回折法による結晶性の評価、原子間力顕微鏡による表面形状の評価、ラマン分光法による異相の検出・結合状態の評価、温度可変 AC インピーダンス測定による界面抵抗・イオン伝導度の評価、そして電気化学測定による充放電特性の評価等をおこなった。

4. 研究成果

(1)先行しておこなった科研費若手(B)プロジェクトで高品質なエピタキシャル薄膜の作製方法を確立した酸化物固体電解質 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ については、より高効率かつ高品質なエピタキシャル薄膜の作製を目指し、既存の PLD 装置に RF 励起の酸素ラジカル源を組み合わせることで、高速堆積が可能な高真空下で十分な酸化能を実現し、結果として分子線条件を満足する高真空下でも、高圧力の酸素分子を用いた際と同等な Li イオン伝導度を有するエピタキシャル薄膜の作製に成功した。

(2) LiCoO_2 に次ぐエピタキシャル正極活物質薄膜として LiMn_2O_4 の薄膜化に取り組んだ。酸素分子でもある程度の結晶性のエピタキシャル薄膜が得られたが、 LiMn_2O_4 等の異相のない LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜を得るには $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (最適圧力は 10 Pa) 以上に高圧(30 Pa 以上)が必要であったため、ここでも強酸化が可能な酸素ラジカル源を用いることでより簡便に高結晶性の LiMn_2O_4 薄膜が得られることが示唆された。(Ne ガスの供給停止により未執行)

(3)還元弱い $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ に対して、金属 Li との接触でも還元されない新規酸化物固体電解質のエピタキシャル薄膜として $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の薄膜化に取り組んだ。エピタキシャル薄膜の作製には成功したが、得られた薄膜の Li イオン伝導度は非常に低かった。その後の調査の結果、焼結体である原料ターゲット自体の Li イオン伝導度が低く、分析の結果大量に C が含まれていることが判明した。さらに、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 自体の性質として、少なくとも表面は大気に不安定であることがわかり、特に薄膜の場合は大気開放するだけで Li_2CO_3 等を生成しながら薄膜全体が劣化してしまうため、これらが関係して高い Li イオン伝導度が得られなかったと考えている。C フリーのターゲットを用いて成膜し、大気非暴露で評価することで良好な結果が得られるものと考えている。

(4)負極としても参照極としても重要な金属 Li 薄膜の作製に取り組んだ。販売されている金属 Li バルク体(板やリボンなど)は表面に保護層が形成されているためドライルームでも扱える程安定であるが、保護層がない蒸着膜の場合、大気中では不安定で湿度により LiOH、CO₂ との反応で Li₂CO₃、さらには H₂O も CO₂ も無い環境(例えば乾燥 Ar 雰囲気グローブボックス内)では N₂ との反応により Li₃N となってしまう。金属 Li 薄膜を負極とした電池の評価には非常に長時間(場合によっては数ヶ月)を要するため、表面に反応物のない金属 Li 薄膜が作製できるだけでなく、密閉雰囲気中で長時間保持できる必要がある。

まず、表面に反応層のない鏡面の金属 Li 薄膜を作製するために蒸着条件を精査した結果、清浄な基板上に、可能な限りの高真空で、高速堆積(～10 nm/s)するとともに、可能な限り基板を冷却することで、鏡面の薄膜が得られることがわかった。しかしながら、えらした薄膜は、酸素濃度 0.20 ppm 以下、湿度 -90 以下の Ar 雰囲気グローブボックス内でも 1 日程度で鏡面ではなくなってしまった。そこで、その他のガスの存在を疑い、グローブボックスに四重極質量分析装置を利用した残留ガス分析機構を付加して常時モニターする仕組みを設けた。その結果、一般的な使用方法では N₂ が大量に存在することがわかった。そこで真空置換の上で N₂ を除去後、残留ガスを常時モニターすることで、普段使用のどの段階でどのような経路で N₂ が混入するのかを突き止めた。一般的なガス循環精製機では酸素と水、一部の有機ガス成分は除去できるが、N₂ の除去はできないため、入ってしまった N₂ を除去するための機構を試行錯誤の上で完成させた。これにより、金属 Li 蒸着膜はグローブボックス内では一切劣化せずに保存できるようになった。

このグローブボックス内で薄膜電池の全ての測定ができればよいのだが、実際には脱水材の入った密閉容器に入れてグローブボックス外で長時間測定することになるため、蒸着金属 Li 薄膜に保護層を形成する機構を蒸着器周辺に施し、条件出しをおこなった。結果として、密閉容器中でも数ヶ月のオーダーで鏡面を維持する金属 Li 薄膜の形成が可能になった。

(5) PLD 法において必要なエキシマレーザーで用いるレーザーガスの一つである Ne ガスの供給がままならなくなったため、その他の成膜手法としてスパッタ法を選択した。スパッタ法でもエピタキシャル薄膜の作製は可能と考えられるが、まずは LiPON 等の酸窒化物固体電解質で実績のある非晶質の薄膜作製に取り組んだ。LiPON とは Li₃PO₄ の O の一部を N に置換したものであり、N 置換により伝導度が向上すると考えられているが、

予備的に作製した N 置換のない Li₃PO₄ 薄膜は LiPON と同等の 10⁻⁶ S/cm の Li イオン伝導度を示したため、N 置換のない Li₃PO₄ 薄膜の成膜条件の最適化をおこなった。Li₃PO₄ 薄膜は Li₇La₃Zr₂O₁₂ と同様に還元に強く金属 Li と直接組み合わせることができるため、これまでの研究で作製した集電体単結晶基板 Nb:SrTiO₃ 上に形成した LiCoO₂ エピタキシャル薄膜上に非晶質 Li₃PO₄ 薄膜を形成し、その上に金属 Li を蒸着することで、固体電解質と負極はエピタキシャルではないものの、全固体薄膜 Li イオン電池が作製できる。スパッタ法は PLD 法と比べ成長条件パラメータが少ないため、容易に薄膜が作製できると考えていたが、実際には隠されたパラメータが複数存在し、それらを制御しないと Li₃PO₄ の成膜によりエピタキシャル LiCoO₂ が非晶質化、又は Li₃PO₄ と反応してしまうこと、さらに条件によっては LiCoO₂ に変化はないが(おそらく) LiCoO₂ と Li₃PO₄ の界面(おそらく Li₃PO₄ 側)が高抵抗化すること等がわかった。さらに、高速成長のため基板とターゲットの距離を縮めると、これらの変化がより顕著になることを突き止めた。これらの問題を解決するために装置の改造を繰り返し、広範囲な条件探索の結果、100 C (36 秒で充電/放電できる電流値)でも 0.1 C (10 時間で充電/放電できる電流値)の約 55%の容量が取り出せる、内部抵抗が小さくて高出力な薄膜 Li イオン電池の作製に成功した。

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 11 件)

K. Nishio, T. Ohnishi, M. Osada, N. Ohta, K. Watanabe, K. Takada, "Influences of high deposition rate on LiCoO₂ 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

T. Ohnishi, K. Mitsuishi, K. Nishio, K. Takada, "Epitaxy of Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO₃ Films and the Influence of La Ordering on Li-Ion Conduction", Chem. Mater., 査読有 **27** (2015) 1233-1241.

10.1021/cm504033r

T. Kwon, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, T.C. Ozawa, K. Takada, "Synthesis of LiCoO₂ epitaxial thin films using a sol-gel method", J. Power Sources, 査読有 **274** (2015) 417-423.

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.070

T. Ohnishi, K. Nishio, K. Takada,

“Composition controlled LiCoO₂ epitaxial thin film growth by pulsed laser deposition”, OXIDE-BASED MATERIALS AND DEVICES VI (Proceedings of SPIE), 査読有 **9364** (2015) 93640L.
DOI: 10.1117/12.2076710

R. Miyazaki, N. Ohta, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, K. Takada, “An amorphous Si film anode for all-solid-state lithium batteries”, J. Power Sources, 査読有 272 (2014) 541-545.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.109

R.B. Cervera, N. Suzuki, T. Ohnishi, M. Osada, K. Mitsuishi, T. Kambara, K. Takada, “High performance silicon-based anodes in solid-state lithium batteries”, Energy & Environmental Science, 査読有 **7** (2014) 662-666.
DOI: 10.1039/c3ee43306d

K. Nishio, T. Ohnishi, K. Akatsuka, K. Takada, “Crystal orientation of epitaxial LiCoO₂ films grown on SrTiO₃ substrates”, J. Power Sources, 査読有 **247** (2014) 687-691.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.132

〔学会発表〕(計 30件)

(Invited) 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), 2016/3/4-6, Singapore (Singapore)

大西剛、「LLZ 焼結体の表面」、第 41 回固体イオニクス討論会、2015/11/25-27、北海道大学工学部（札幌）

（招待）大西剛、「パルスレーザー堆積法の理想と現実」、第 35 回エレクトロセラミックス研究討論会、2015/10/22-23、蔵前会館（東京）

T. Ohnishi, “Influence of La Ordering on Li-ion Conduction in Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ Epitaxial Films”, STAC-9 & TOEO-9, 2015/10/19-21, つくば国際会議場（つくば）

T. Ohnishi, “Influence of La Ordering in Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ Epitaxial Films on Li-ion Conduction”, 20th International Conference on Solid State Ionics, 2015/6/14-19, Colorado (USA)

(Invited) T. Ohnishi, “Solid-State Lithium Battery and Thin Film Technology”, 11th CMCEE, 2015/6/14-19,

Vancouver (Canada)

(Invited) T. Ohnishi, “High-rate growth of high-crystallinity LiCoO₂ epitaxial thin films by pulsed laser deposition”, SPIE Photonics West, 2015/2/7-12, San Francisco (USA)

(Invited) T. Ohnishi, “Thin film growth by pulsed laser deposition for interface research on all solid-state Li-ion batteries”, Oxide Thin Films for Advanced Energy and Information Application, 2014/7/13-16, Chicago (USA)

大西剛、「Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ エピタキシャル薄膜の組成制御」、第 54 回電池討論会、2013/10/7-9、大阪国際会議場（大阪）

（招待）大西剛、「全固体リチウム電池と薄膜技術」、2013 年電気化学秋季大会、2013/9/27-28、東京工業大学（東京）

（招待）大西剛、「全固体リチウムイオン電池と薄膜技術」、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013/9/16-20、同志社大学（京都）

T. Ohnishi, “Composition control of Li-La-Ti-O thin films by pulsed laser deposition”, 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013/6/2-7, 国立京都国際会館（京都）

T. Ohnishi, “Crystal Phase Control of Li-La-Ti-O Thin Films by PLD and Their Li-ion Conduction”, 2013 MRS spring Meeting & Exhibit, 2013/4/1-5, San Francisco (USA)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 4 件）

名称：ALL-SOLID-STATE LITHIUM CELL
発明者：TAKADA KAZUNORI, XU XIAOXIONG, OHNISHI TSUYOSHI, SAKAGUCHI ISAO, WATANABE KEN, TSUCHIDA YASUSHI, UENO YUKIYOSHI, KAWAMOTO KOJI
権利者：NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE, TOYOTA MOTOR CO LTD
種類：特許
番号：ZL201180017128.3（中国）
取得年月日：2015/11/25
国内外の別：国外

名称：負極材料とこれを用いたリチウム二次電池
発明者：高田和典、ハンブイシ、大西剛

権利者：
国立研究開発法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：5696993
取得年月日：2015/2/20
国内外の別： 国内

名称：ALL-SOLID-STATE LITHIUM CELL
発明者：TAKADA KAZUNORI, XU XIAOXIONG,
OHNISHI TSUYOSHI, SAKAGUCHI ISAO,
WATANABE KEN, TSUCHIDA YASUSHI, UENO
YUKIYOSHI, KAWAMOTO KOJI
権利者：NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE,
TOYOTA MOTOR CO LTD
種類：特許
番号：1462125 (韓国)
取得年月日：2014/11/10
国内外の別： 国外

名称：全固体リチウム電池
発明者：高田和典、許曉雄、大西剛、坂口勲、
渡邊賢、土田靖、上野幸義、川本浩二
権利者：トヨタ自動車株式会社、国立研究
開発法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：5395258
取得年月日：2013/10/25
国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1) 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・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