

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390072

研究課題名(和文) 全固体薄膜2次電池材料の作製とそのin-situ物性評価

研究課題名(英文) Fabrication of all-solid-state thin-film batteries and in-situ electrochemical characterization

研究代表者

白木 将 (SHIRAKI, Susumu)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：80342799

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)：全固体リチウム電池は、安全性や高容量、高出力の観点から電解液を用いた現行の電池に代わる次世代の蓄電池として期待されているが、電解質/電極界面における高い界面抵抗が実用化への大きな課題となっている。本研究では、正極、負極、固体電解質の薄膜を積層して薄膜型の全固体電池を作製し、非常に低い界面抵抗を得ることに成功した。固体電解質薄膜の成膜条件によって界面抵抗が大きく変化することから、成膜時の電極表面へのダメージを減らすことが界面抵抗低減の鍵であることが分かった。この結果は、界面形成プロセスの工夫により、高い界面抵抗の起源と考えられていた空間電荷層の影響を無視できるほど小さくできることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：All-solid-state Li batteries are expected to become the next generation batteries owing to their improved safety, larger capacity, and higher output relative to present batteries based on liquid electrolytes. One of the major drawbacks for the practical use of all-solid-state batteries is their large interface resistance at the solid electrolyte and electrode interface. In this study, we fabricated all-solid-state thin film batteries by stacking cathode, solid-electrolyte, and anode thin films. We obtained a remarkably low interface resistance when the electrolyte films were deposited in an off-axis sputtering configuration. The key to obtaining a low interface resistance with low activation energy is to reduce sputtering damage by using an off-axis sputtering configuration. The low interface resistance obtained implies that the negative space-charge layer effect is negligible in the solid-electrolyte/electrode interface.

研究分野：表面・界面科学

キーワード：表面界面 薄膜 リチウム電池 イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

現在、リチウムイオン電池の大型化に対する需要が高まっているが、現在の有機電解液を用いたリチウムイオン電池は発火の危険性を秘めており、安全性の観点から大型化に問題がある。そこで、注目を集めているのが全固体リチウム電池である。全固体電池は全ての部材が不燃性の固体で構成されているため、発火の危険性がなく高い安全性を有している。しかしながら、電解質と電極の界面における大きな界面抵抗が実用化に向けた課題となっている。

界面抵抗の低減方法の一つとして、電解質/電極界面への緩衝層の挿入が提案されており、最適な材料選択などの工学的工夫が進められている。しかしながら、界面抵抗の起源については、空間電荷層の影響、イオンミキシング、別物質の生成等が提案されているものの、いまだ決定的ではなく、界面抵抗低減の指針が得られていないのが現状である。その理由として、これまで報告されている全固体リチウム電池研究の多くが、粒状の電池材料を混合したバルクタイプであり、界面をまたぐイオン伝導性を定量的に評価することが困難であったことが挙げられる。したがって、界面におけるイオン伝導性の定量評価に向けて、表面界面科学や薄膜作製技術、シリコン半導体技術で培われてきた応用物理学の見地での研究の展開が必須となっている。

2. 研究の目的

本研究では、正極活物質、固体電解質、負極活物質を積層した薄膜電池に着目する。このような積層構造をした薄膜電池は、界面におけるイオン伝導特性を理解するための理想的なプラットフォームになりうる。すなわち、接合面積や界面構造、粒界密度などを規定し、界面におけるイオン伝導を定量的に評価することができる。エピタキシャル薄膜技術を用いて薄膜型の全固体電池を作製、評価し、界面抵抗発生メカニズム解明と抵抗低減のための設計指針を得ることが本研究の大きな目的である。

3. 研究の方法

界面におけるイオン伝導性を定量的に評価するための理想的な界面とは、

(1) 接合面積や結晶構造、結晶方位などの構造を規定した界面

(2) 大気暴露による水、二酸化炭素などの付着のない清浄な界面

という二つの項目を満たすことが望ましい。これによりイオン伝導経路を規定し、界面構造とイオン伝導性の関係を明らかにすることができる。

本研究では、この理想的な界面を得るため、エピタキシャル薄膜成長技術を活用して、正極活物質、固体電解質、負極活物質薄膜を積層した全固体薄膜リチウム電池を作製した。これら薄膜作製から物性評価までの一連の

プロセスをすべて超高真空環境下で行ったという特徴がある。

図1は全固体薄膜電池の作製・評価装置の概略図である。パルスレーザー堆積法(PLD)、スパッタリング法、真空蒸着法の成膜チャンパーに加え、マルチプローブを備えた電気化学特性評価チャンパーとX線光電子分光による元素分析・電子状態分析チャンパーから構成されている。すべてのチャンパーは 10^{-10} Torr 台の超高真空環境で接続されている。

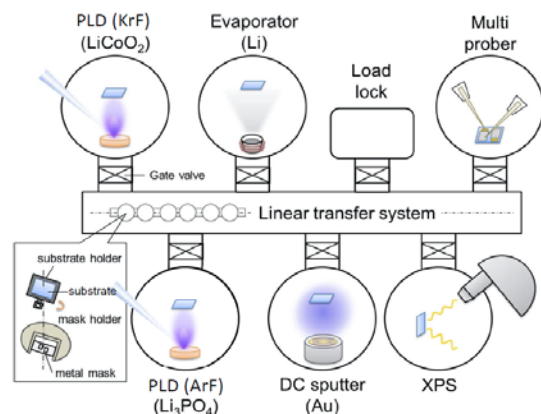


図1. 全真空プロセスによる薄膜電池作製・in-situ 評価システム

この実験装置を用いて作製した薄膜電池断面の概略図と素子の写真を図2に示す。基板には $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶を用い、集電体としてDCスパッタによりAu(100nm)を成膜した。その後、正極活物質はc軸配向した LiCoO_2 薄膜(100nm)をPLDにより作製した。次に固体電解質としてLiPONをRFスパッタにより成膜した。その際、スパッタターゲットと基板との位置関係をon-axisとoff-axis配置の二通りで作製して、界面抵抗値を比較した。最後に、負極としてLi金属薄膜(600nm)を真空加熱蒸着した。これらの薄膜作製の際には、真空チャンパー内でメタルマスクを切り替えて電池素子を作製した。したがって、試料を一度も大気暴露することなく電池構造を作製できるため、理想とする清浄な電解質/電極界面を得ることが可能である。

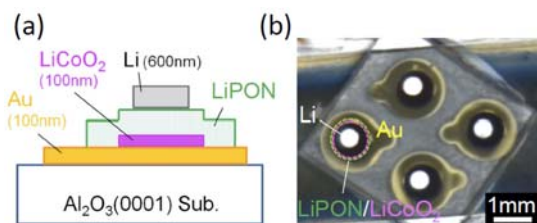


図2. 薄膜電池の模式図(a)と写真(b)

4. 研究成果

図3に作製した薄膜電池素子の電池特性を示す。サイクリック・ボルタンメトリ(CV)測定では、3.9V、4.07V、4.17Vにて LiCoO_2 へのLiイオンの挿入脱離を示す反応ピークが観察され、初期サイクルから3サイクル目

まで CV 曲線がほぼ重なった。すなわち、反応電位、反応ピーク電流はほとんど変化せず、Li イオンの挿入脱離に伴う界面抵抗の増大などの劣化が起きないことが分かった。また、充放電試験では、100 サイクル目までほとんど容量劣化がなく、良好な電池特性が得られた。このときの充放電容量は理論容量の 76%、クーロン効率 は 97% であった。一般に、液体電解質を用いた LiCoO₂ エピタキシャル薄膜では、充放電サイクルが進むにつれ反応電位が高電位側にシフトし、反応電流は徐々に減少する。それに比べて、固体電解質を用いた薄膜型全固体電池は非常に安定に電池動作することが分かった。

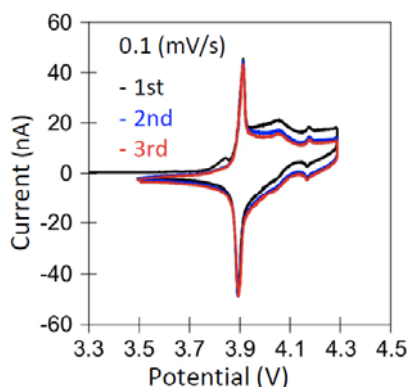


図 3. サイクリック・ボルタンメトリ測定

次に、交流インピーダンス測定により薄膜電池のイオン伝導性を評価し、電解質/電極界面の界面抵抗を求めた。図 4(a)に on-axis 配置で成膜した LiPON 薄膜を固体電解質とした電池の例を示す。Li に対する LiCoO₂ の電位（開放端電圧 V_{oc} ）が 3.8 V のとき、高周波領域に 1 つの円弧、低周波領域におよそ傾き 45 度の直線が観測された。一方、 $V_{oc}=4.2$ V では、低周波領域の傾き直線の代わりに小さな円弧が現れた。 $V_{oc}=4.2$ V では、LiCoO₂ への Li イオンの挿入脱離反応が進行することから、低周波領域の円弧は Li イオンが電解質/電極界面をまたぐときの抵抗成分、高周波領域の円弧は固体電解質のバルク抵抗に起因すると考えられる。図 4(a)のプロットから見積もった電解質/電極界面の抵抗は $880 \Omega\text{cm}^2$ であった。

図 4(b)は、off-axis 配置で成膜した LiPON 固体電解質薄膜を用いた薄膜電池の交流インピーダンス測定の結果である。on-axis の場合と同様に、 V_{oc} によってインピーダンススペクトルが変化し、 $V_{oc}=4.2$ V における高周波領域の円弧から見積もった界面抵抗の大きさは $8.6 \Omega\text{cm}^2$ であった。この界面抵抗は、過去に報告されている値より 1 ケタ程度小さい。また、界面抵抗の温度依存性から見積もった活性化エネルギーは on-axis で 0.46 V、off-axis で 0.38 V であり、off-axis の方が小さく、液体電解質を利用した場合と比較しても、活性化エネルギーは半分程度と小さいことが分かった。液体電解質を用いた場合、界面近傍

における Li イオンの脱溶媒和過程があるため、活性化エネルギーが増大する。一方、固体電解質を用いた場合には、脱溶媒和過程が存在しない分だけスムーズな電荷移動反応が進行すると考えられる。さらに、on-axis 配置の固体電解質薄膜作製では、再スパッタによる界面へのダメージがあることを考慮すると、この原子衝突ダメージが活性化エネルギーの増大と有効なイオン伝導経路（頻度因子）の減少に影響していると推測される。

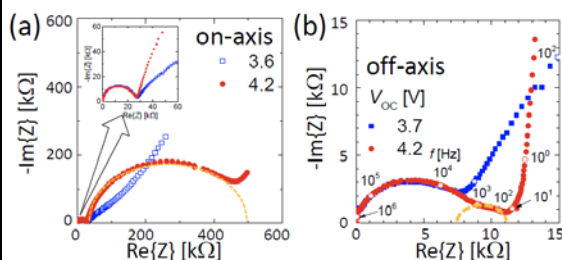


図 4. インピーダンススペクトル測定. LiPON 薄膜を(a) on-axis 配置、(b) off-axis で成膜

以上、清浄な固体電解質/電極界面を有し、かつ、イオン伝導経路を規定した全固体薄膜 Li イオン電池を作製した結果、極めて低い固体電解質/電極界面抵抗を得ることに成功した。界面抵抗を低減するためには、界面におけるスパッタダメージを低減することが重要であることが明らかになった。off-axis 配置でスパッタ成膜を行い、界面へのダメージを少なくすることにより、活性化エネルギーを小さく、また Li イオンの電界移動に有効なイオン伝導経路を増大させることが分かった。重要なことは、電極と電解質の組み合わせだけでなく、その作製プロセスにより界面の状態が大きく変化することであり、さらに、本研究で取り組んだ LiCoO₂ と LiPON の組み合わせでは、液体電解質を用いた場合よりも小さい界面抵抗を示す界面が得られ、いわゆる空間電荷層の存在は無視することができる点である。以上、原子レベルでの界面構造の精密制御により、界面抵抗を大幅に低減することが可能であることを実証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

(1) S. Shiraki, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Suzuki, M. Haruta, Y. Sato, Y. Ikuhara, and T. Hitosugi, Orientation control of LiCoO₂ epitaxial thin films on metal substrates, Thin Solid Films 600 (2016) 175-178. (査読有)
DOI: 10.1016/j.tsf.2016.01.032

(2) M. Haruta, S. Shiraki, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu, and T. Hitosugi, Preparation and in-situ characterization of well-defined solid electrolyte/electrode

interfaces in thin-film lithium batteries, *Solid State Ionics* 285 (2016) 118-121. (査読有)

DOI: 10.1016/j.ssi.2015.06.007

(3) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu, and T. Hitosugi, Negligible space charge effect at the LiPON/LiCoO₂ interfaces in thin-film lithium-ion batteries, *Nano Letters* 25 (2015) 1498-1502. (査読有)

DOI: 10.1021/nl5035896

(4) J. Sugiyama, H. Nozaki, I. Umegaki, K. Mukai, K. Miwa, S. Shiraki, T. Hitosugi, A. Suter, T. Prokscha, Z. Salman, J. S. Lord, M. Månsson, Li-ion diffusion in Li₄Ti₅O₁₂ and LiTi₂O₄ battery materials detected by muon spin spectroscopy, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 014417, 1-9. (査読有)

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.014417

(5) 白木将、春田正和、河底秀幸、一杉太郎、
“応用物理学的アプローチを活用した全固体 Li 電池研究：電極/電解質界面抵抗の低減に向けた界面研究”、*応用物理学会分科会誌 M&BE* 26 (2015) 212-217. (査読無)

(6) 春田正和、白木将、一杉太郎、“極めて低い電解質/電極界面抵抗を有する全固体リチウム電池の作製 -液体電解質系リチウムイオン電池を凌駕する高速充放電に向けて-”、*自動車技術*, 69 (2015) 120-121. (査読無)

(7) 春田正和、白木将、一杉太郎、“全固体リチウム電池の酸化物電解質/電極界面におけるイオン伝導特性”、*エネルギーデバイス* 2, (2015) 42-45. (査読無)

(8) S. Shiraki, H. Oki, Y. Takagi, T. Suzuki, A. Kumatani, R. Shimizu, M. Haruta, T. Ohsawa, Y. Sato, Y. Ikuhara, and T. Hitosugi, Fabrication of all-solid-state battery using epitaxial LiCoO₂ thin films, *Journal of Power Sources* 267 (2014) 881-887. (査読有)

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.133

(9) A. Kumatani, S. Shiraki, Y. Takagi, T. Suzuki, T. Ohsawa, X. Gao, Y. Ikuhara, and T. Hitosugi, Epitaxial growth of Li₄Ti₅O₁₂ thin films using RF magnetron sputtering, *Japanese Journal of applied Physics* 53 (2014) 058001, 1-3. (査読有)

DOI: 10.7567/JJAP.53.058001

(10) D. Packwood, S. Shiraki, T. Hitosugi, Effects of atomic collisions on the stoichiometry of thin films prepared by pulsed laser deposition, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 036101, 1-5. (査読有)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.036101

(11) S. Zheng, C. A. Fisher, T. Hitosugi, A. Kumatani, S. Shiraki, Y. H. Ikuhara, A. Kuwabara, H. Moriwake, H. Oki, and Y. Ikuhara, Antiphase inversion domains in lithium cobaltite thin films deposited on single-crystal sapphire substrates, *Acta Materialia* 61 (2013) 7671-7678. (査読有)

DOI: 10.1016/j.actamat.2013.09.004

(12) T. Ohkochi, M. Kotsugi, K. Yamada, K. Kawano, K. Horiba, F. Kitajima, M. Oura, S. Shiraki, T. Hitosugi, M. Oshima, T. Ono, T. Kinoshita, T. Muro, and Y. Watanabe, Capability of Insulator Study by Photoemission Electron Microscopy at SPring-8, *Journal of Synchrotron Radiation*, 20 (2013) 620-625. (査読有)

DOI: 10.1107/S0909049513012508

[学会発表] (計 19 件)

(1) 白木将、鈴木 竜、河底 秀幸、清水 亮太、白澤 徹郎、一杉 太郎、“PLD で成膜した Li₃PO₄ 固体電解質/LiCoO₂ 電極界面のイオン伝導”、*電気化学会第 83 回大会 大阪大学(吹田)*、3 月 29-31 日 (2016)

(2) 白木将、鈴木 竜、河底 秀幸、清水 亮太、白澤 徹郎、一杉 太郎、“PLD で成膜した Li₃PO₄ 固体電解質/LiCoO₂ 電極界面のイオン伝導”、*第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学(東京都目黒)*、3 月 19-22 日 (2016)

(3) S. Shiraki, H. Kawasoko, T. Suzuki, R. Shimizu, and T. Hitosugi, "Fabrication and Electrochemical Characterization of All-Solid-State Thin Film Lithium-Ion Batteries", *The AIMR International Symposium 2016, Sendai, Japan, Feb. 19-22 (2016)*.

(4) 白木将、春田正和、河底秀幸、鈴木竜、清水亮太、一杉太郎、“全固体薄膜電池における電極/電解質界面におけるイオン伝導特性”、*表面界面スペクトロスコーピー2015、国立女性教育会館 (埼玉)*、11 月 27-28 日 (2015)

(5) 白木将、春田正和、鈴木竜、清水亮太、河底秀幸、一杉太郎、“全固体リチウムイオン電池の酸化物電解質/電極界面におけるイオン伝導特性”、*第 56 回電池討論会、愛知県産業労働センターウインクあいち (名古屋)*、11 月 11-13 日 (2015)

(6) S. Shiraki, M. Haruta, T. Suzuki, R. Shimizu, H. Kawasoko, and T. Hitosugi, "Ion conductivity at solid-electrolyte/electrode interface in all-solid-state batteries", *10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC15), Shimane, Japan, Oct. 25-30 (2015)*

(7) 白木 将, 鈴木 竜、河底 秀幸、清水 亮太、一杉 太郎、"PLD で成膜した Li₃PO₄ 固体電解質と LiCoO₂ 電極界面のイオン伝導特性"、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場 (名古屋)、9 月 13-16 日 (2015)

(8) 白木 将、春田正和、鈴木 竜、清水 亮太、河底 秀幸、一杉 太郎、"全固体リチウムイオン電池の酸化電解質/電極界面におけるイオン伝導特性"、九州表面・真空研究会 2015、九州工業大学 (北九州市)、6 月 13 日 (2015)

(9) 白木 将、春田正和、鈴木 竜、高木由貴、清水 亮太、一杉 太郎、"全固体リチウム電池の酸化電解質/電極界面におけるイオン伝導特性"、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学湘南キャンパス (平塚)、3 月 11-14 日 (2015)

(10) 白木 将、春田正和、一杉 太郎、"全固体リチウム電池の酸化電解質/電極界面におけるイオン伝導特性"、学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 159 回研究会、成蹊大学 (武蔵野市)、2 月 19-20 日 (2015)

(11) S. Shiraki, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Suzuki, M. Haruta, T. Hitosugi, "Effects of substrate surface treatments on growth of epitaxial LiCoO₂ thin films", The AIMR International Symposium 2015, Sendai, Japan, Feb. 17-19 (2015)

(12) 白木 将、高木由貴、春田正和、清水 亮太、鈴木 竜、佐藤幸生、幾原雄一、一杉 太郎、"LiCoO₂ エピタキシャル薄膜の配向制御と電気化学評価"、2014 年電気化学秋季大会・第 57 回化学センサ研究発表会、北海道大学 (札幌)、9 月 27-28 日 (2014)

(13) 白木 将、高木由貴、春田正和、清水 亮太、鈴木 竜、佐藤幸生、幾原雄一、一杉 太郎、"金属単結晶基板上に成膜した LiCoO₂ エピタキシャル薄膜の配向制御"、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 (札幌)、9 月 17-20 日 (2014)

(14) 白木 将、高木由貴、春田正和、清水 亮太、鈴木 竜、佐藤幸生、幾原雄一、一杉 太郎、"金属単結晶基板上に成膜した LiCoO₂ 薄膜の構造と電気化学評価"、九州表面・真空研究会 2014、福岡教育大学 (福岡県宗像市)、6 月 7 日 (2014)

(15) S. Shiraki, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Suzuki, M. Haruta, T. Hitosugi, "Control of crystal orientation and their electrochemical properties of epitaxial LiCoO₂ thin films", The AIMR International Symposium 2014, Sendai, Japan, Feb. 17-19 (2014)

(16) 白木 将、"XMCD による 3D 遷移金属ナノ構造の磁性研究"、鉄鋼協会フォーラム「放射光を用いたナノ・ミクロの表面・バルク解析」～ソフト・ハード X 線による極限評価～、東北大学 (仙台)、1 月 27 日 (2014)

(17) S. Shiraki, Y. Takagi, H. Oki, A. Kumatani, R. Shimizu, T. Suzuki, M. Haruta, T. Ohsawa, Y. Sato, Y. Ikuhara, T. Hitosugi, "Fabrication of all-solid-state battery using epitaxial LiCoO₂ thin films", 9th international symposium on atomic level characterizations for new materials and devices '13 (ALC13), Sheraton Kona, Hawaii, USA, Dec. 2-6 (2013)

(18) 白木 将、高木由貴、熊谷明哉、清水亮太、鈴木竜、春田正和、大澤健男、佐藤幸生、幾原雄一、一杉太郎、"金属単結晶基板上に成膜した LiCoO₂ エピタキシャル薄膜の構造評価"、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学 (京田辺市)、9 月 16-20 日 (2013)

(19) S. Shiraki, Y. Takagi, H. Oki, A. Kumatani, R. Shimizu, T. Suzuki, T. Ohsawa, T. Hitosugi, "Fabrication of all-solid-state battery using epitaxial LiCoO₂ thin films", 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, June 3-7 (2013)

[図書] (計 3 件)

(1) 白木将、春田正和、一杉太郎、「LiB の高容量・高耐久化のための電極-電解液(質)の界面制御技術と解析・評価法」(技術情報協会)、280-284、(2015)

(2) 白木将ほか、「マイクロビームアナリシスハンドブック」(オーム社)、303-308、407-410、(2014)

(3) 白木将ほか、「問題と解説で学ぶ表面科学」(共立出版)、92-92、(2013)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

(1) 名称：記憶セル及び記憶回路
発明者：一杉太郎、白木将、鈴木竜
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2015-100906
出願年月日：平成 27 年 5 月 18 日
国内外の別：国内

[その他]

プレスリリース、ホームページ等

(1) 高品質リチウムイオン電池開発に新指針
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2013/20130711_000395.html

(2) 全固体電池において、極めて低い電極/電解質界面抵抗を実現

http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20150303_000542.html

(3) 全固体リチウム電池: 高品質の界面を実現する

<http://research.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jpn/research/924>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白木 将 (SHIRAKI, Susumu)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：80342799