

# 薄膜技術を用いた全固体電池の研究開発

大西 剛\*

## 1. はじめに

充電して繰り返し使える市販の二次電池の中で、エネルギー密度が最も高いのはリチウムイオン電池である。それでも、車載用途ではガソリン自動車の1回の給油で走れる500 km以上の走行距離を、電気自動車では1回の充電だけで走らせるには厳しく、さらなる高エネルギー密度化が求められている。それに加えて、現行のリチウムイオン電池では今でも発煙や発火などのニュースを耳にする通り安全性に懸念がある。その原因の一つに、電池部材として可燃性の材料が含まれていることがあげられる。リチウムイオン電池以前の二次電池では、正極・負極間を繋ぐ液体の電解質として水溶液が使われており、まれに液漏れなどの問題はあっても燃えるようなことはなかった。一方のリチウムイオン電池は3.7 V前後を発生するが、この電圧では水が電気分解してしまうため、水溶液以外の液体電解質を使わざるを得ない。その溶媒がエステル系やエーテル系の可燃性有機溶媒である。

リチウムイオン電池の信頼性を上げる一つの方策は可燃性材料を不燃性材料に置き換えることであり、その一つとしてイオン伝導性の固体セラミックスを電解質に用いた全固体電池の開発がある。車載用などの電池モジュールでは電池(セル)を直列に繋いで高電圧を発生している。液体電解質を用いた現行の電池では、一つ一つのセル毎に電解液を隔離せねばならず、そのための材料とスペースが必要になるが、全固体電池ではこれらは基本的に不要であり、モジュールとしての重量・体積当たりのエネルギー密度はこの観点だけでも現行の電池を上回る。

固体電解質を用いるもう一つの利点として、副反応の抑制が期待できる。充放電時に正極・負極間を行き来するのはLiイオンのみでよいのだが、液体電解質中ではLiイオンとは反対の方向にアニオンが移動し、それ以外にも溶媒分子等が泳動してしまう。これらは正極、負極表面上で強酸化、強

還元されて高抵抗な被膜を形成し(副反応)、充放電を繰り返すにつれ容量低下と、内部抵抗の上昇による出力低下が顕著となる。一方で、固体電解質中の可動イオンはLiイオンのみであるため、一連の副反応が抑制され、サイクル寿命が長く、自己放電の小さい電池となることが期待されている。

現在、固体のセラミックス電解質は大きく分けて2種類ある。一つは硫化物系固体電解質であり、その特徴は高いイオン伝導性と材料自体の柔らかさにある。材料によっては $1 \text{ Sm}^{-1}$ 以上のLiイオン伝導度が得られており<sup>(1)-(3)</sup>、驚くべきことに液体電解質をも凌いでいる。柔らかさについてはセラミックスにもかかわらず、粉体を圧粉形成するだけで粒子同士が接合し、電池動作するのに十分な程に低抵抗となる。これらの特徴はSとLiの結合の弱さによっているが、その弊害として大気中では不安定であり、特に大気中の水分と反応して硫化水素を発生するという問題がある。

もう一つの固体電解質は酸化物系であり、硫化物系程の高いイオン導電体はまだ開発されていないが、それでも $10^{-1} \text{ Sm}^{-1}$ 台の物質が見つかった<sup>(4)</sup>。酸化物は全般に大気中で安定であるため、酸化物系固体電解質を用いた全固体電池が究極の信頼性をもつ全固体電池と考えられている。しかしながら、硫化物とは異なり全般に固い材料なので圧粉形成だけでは抵抗が下がらず、低抵抗な界面接合を得るためには高温焼成が必須となる。そのため、酸化物固体電解質を正極及び負極の活物質と一体焼成しようとする、接合界面で熱拡散に起因した化学反応が起きて高抵抗な界面が形成される傾向があり、場合によっては活物質が失活すると共に固体電解質のイオン伝導性が失われる。

硫化物系固体電解質を用いた全固体電池は、恐らく数年のうちに市販化されると考えられるが、酸化物系全固体電池の開発についてはまだまだ問題が多い。特に問題となるのは、固体電解質同士・活物質同士のホモ界面、及び固体電解質と活物質のヘテロ界面における界面抵抗や界面反応である。そこで、正極、固体電解質、負極をそれぞれ薄膜化して積層

\* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構；主幹研究員(〒305-0044 つくば市並木1-1)  
Research Development of All Solid-state Battery by Using Thin Film Technology; Tsuyoshi Ohnishi (Rechargeable Battery Materials Group, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba)  
Keywords: *Li-ion battery, all solid-state battery, thin film battery, PLD (pulsed laser deposition), composition control*  
2019年2月27日受理[doi:10.2320/materia.58.311]

し、薄膜型の酸化物系全固体電池を作製することで、これらの情報を効率的に抽出できると考えている。本稿では、それぞれの部材の薄膜作製について報告し、最後に電池動作について紹介したい。

## 2. 正極薄膜

リチウムイオン電池においては最も代表的な正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  の薄膜化を遂行している<sup>(5)-(11)</sup>。  $\text{LiCoO}_2$  の安定相は菱面体晶系の層状岩塩構造だが、これは立方晶系の岩塩構造において酸素骨格中のカチオンが[111]方向に規則配列し  $\text{Li}$  層と  $\text{Co}$  層が交互に積層していると見なせる。岩塩構造は  $\text{ABO}_3$  で表される立方晶系ペロブスカイト構造における[100]方向の  $\text{AO}$  層と  $\text{BO}_2$  層の交互積層のうち、 $\text{AO}$  層と面内原子配列が同一なため親和性が高く、ペロブスカイト系単結晶上にエピタキシャル成長する。筆者らは立方晶系のペロブスカイトで、 $\text{Nb}$ :0.5 mass% 又は  $\text{La}$ :1 at% をそれぞれ B サイト、A サイトに置換ドーブした電子伝導性  $\text{SrTiO}_3$  の単結晶を基板として用いており、これらは集電体としても機能

する。  $\text{Pt}$  や  $\text{Au}$  等の蒸着膜や多結晶金属基板等の上に成長した  $\text{LiCoO}_2$  多結晶膜とは異なり、 $\text{SrTiO}_3$  に限らず単結晶基板上に成長したエピタキシャル薄膜では薄膜結晶からの X 線回折強度を膜厚で規格化する(図 1)等で結晶性を定量的に評価でき、これとあわせて薄膜表面の晶癖形状や析出物の有無などから成膜条件の最適化が可能となる。結晶性の低下は低温成長等により結晶化が不十分でも生じるが(非晶質に近い)、それ以上に薄膜組成(カチオン比)の定比からのずれによる影響が大きい<sup>(6)</sup>。

筆者らはパルスレーザー堆積(PLD)法で  $\text{LiCoO}_2$  薄膜を作製している。詳細は他誌に譲るが定比組成の原料ターゲット( $\text{Li}:\text{Co}=1:1$ )を用いる限り、膜中の  $\text{Li}$  は欠損してしまうため  $\text{Li}$  過剰の原料ターゲットを使用しなければならない(図 2)<sup>(5)(6)</sup>。この時、蒸発源である紫外光パルスレーザー、 $\text{KrF}$  エキシマレーザーのアブレーション条件(パルスのレーザーエネルギーとターゲット上での照射面積、及びその二つから算出されるエネルギー密度(フルエンス))<sup>(12)-(16)</sup>が重要である。これによって薄膜の組成は  $\text{Li}$  過剰にも  $\text{Li}$  欠損にもなるが、どちらにおいても結晶性は低下する(図 3)<sup>(6)</sup>。また、酸

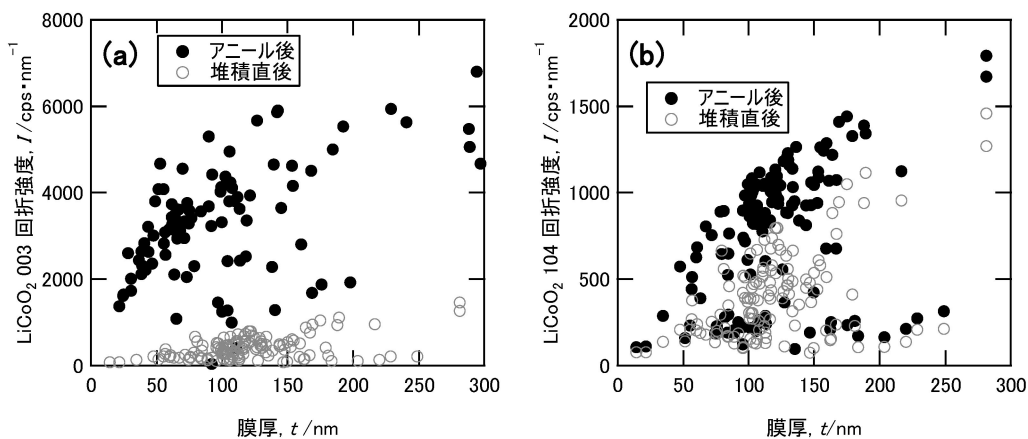


図 1  $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板上に成長した  $\text{LiCoO}_2$  薄膜の膜厚に対する薄膜結晶面からの X 線回折強度。(a)  $\text{SrTiO}_3$  (111) 上の  $\text{LiCoO}_2$  (001) 配向膜、(b)  $\text{SrTiO}_3$  (100) 上の  $\text{LiCoO}_2$  (104) 配向膜。アニール条件は大気中  $700^\circ\text{C}$ 、5 h。

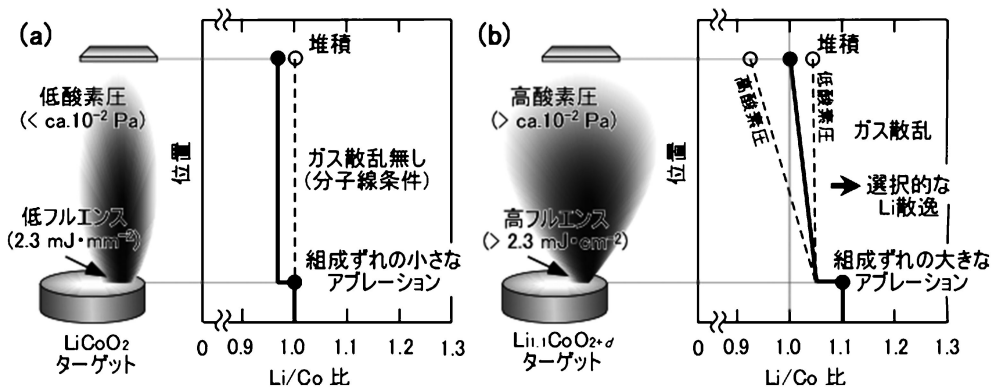


図 2 ターゲット材料がアブレーションされてから堆積するまでに起こる蒸発種の組成 ( $\text{Li}/\text{Co}$  比) 変化の概念図。(a) 定比ターゲットを用い、アブレーションが起こるぎりぎりのフルエンスを使い、ガス散乱のない高真空中で成膜した場合、(b)  $\text{Li}$  過剰ターゲットを用いて、堆積速度を上げるために高フルエンスでアブレーションし、さらに酸素圧を変化させた場合<sup>(5)(6)</sup>。

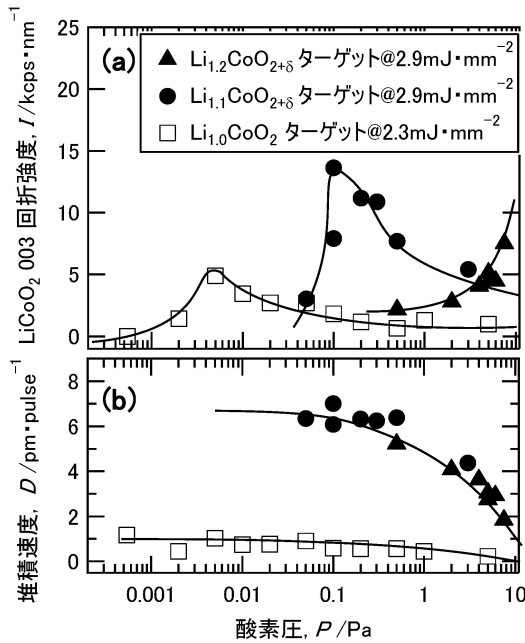


図3 組成の異なるターゲットを用いてサファイア *c* 面基板上に成長した *c* 軸配向 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜における酸素圧依存性. (a) LiCoO<sub>2</sub> 003 X線回折強度, (b) 薄膜の堆積速度<sup>(6)</sup>.

化物材料を真空中で結晶成長させるので、膜中の酸素欠損を補うために成膜中の真空槽内へ酸素ガスを導入する必要があるが、十分な酸化を期待して酸素圧をむやみに上げてしまうと薄膜堆積速度が激減すると共に結晶性も低下してしまう(図3)<sup>(5)(6)</sup>。原料ターゲット表面からアブレーションされた蒸発種は原子・分子レベルにまで分解されているが、真空槽内が分子線条件を破るほどの高圧になると蒸発種が酸素ガス分子と衝突・散乱し、これによって堆積速度が低下する。この時、酸素分子よりも軽いLi種(Li, LiO等)は酸素分子よりも重いCo種(Co, CoO等)に比べて顕著に散乱され、基板に到達する割合が減るためにLiが欠損した薄膜となってしまう(図2, 図3)<sup>(6)</sup>。一方で、薄膜組成のLi/Co比が定比であれば、最低限の酸素は必要ではあるものの、分子線条件を満足する低酸素圧下での成長により多少酸素欠損していても、それなりに高結晶性となる。

LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の組成を制御するにはLi過剰ターゲットの使用と共にアブレーション条件、基板温度、酸素圧力の最適化が重要と述べたが、原料ターゲットの表面組成はアブレーション条件によって変化するため、レーザービームを絞る、エネルギーを上げるなど、特にアブレーション条件を変えた場合には十二分なプレアブレーションが必要である<sup>(16)</sup>。プレアブレーションにおいては、レーザー発振周波数に加え酸素圧も本成膜に用いる条件に設定する必要がある、酸素を導入しないなど異なる酸素圧でプレアブレーションすると、その後の本成膜では堆積速度に加えてLi/Co比も変化してしまう。これは恐らくアブレーション時にターゲット表面で酸素のやりとりが生じているためと考えられる。

表1 結晶面の異なるSrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上のLiCoO<sub>2</sub>薄膜の結晶配向方位.

| SrTiO <sub>3</sub> 基板の結晶面 | LiCoO <sub>2</sub> 薄膜の配向 | LiCoO <sub>2</sub> の <i>c</i> 軸の方向 |
|---------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| (111)                     | (001)                    | 1方向 <sup>(10)</sup>                |
| (110)                     | (018)                    | 2方向 <sup>(8)(9)</sup>              |
| (100)                     | (104)                    | 4方向 <sup>(8)(9)</sup>              |

前述したとおりSrTiO<sub>3</sub>上にLiCoO<sub>2</sub>のヘテロエピタキシャル成長が可能だが、既報としてSrTiO<sub>3</sub>単結晶の結晶面によって薄膜の配向方位が制御できるとの報告があり<sup>(17)</sup>、筆者らも同様な実験を行った<sup>(8)-(10)</sup>。

表1に示す通り3種類の異なる配向膜が得られたが、全ての配向においてSrTiO<sub>3</sub>の<111>方向にLiCoO<sub>2</sub>の*c*軸がそろっている(図4)<sup>(8)-(10)</sup>。SrTiO<sub>3</sub>(100)面では結晶面(表面)からの角度( $\alpha$ )が35°の4つの等価な<111>方向があるためLiCoO<sub>2</sub>の*c*軸は4方向に均等に分配される(図4(c))。同様にSrTiO<sub>3</sub>(110)面には $\alpha=55^\circ$ の2つと、(110)面(表面)に含まれる $\alpha=0^\circ$ の4つ、合計6つの<111>方向があるが、LiCoO<sub>2</sub>の*c*軸が表面に平行になることはないようである(図4(b))。層状岩塩構造のLiCoO<sub>2</sub>ではその構造から層内、すなわち*c*軸と直交する*ab*面内のLiイオン伝導が速いと考えられ、積層型の薄膜電池では面直方向にイオンが流れることを考えると、LiCoO<sub>2</sub>の*c*軸が表面内に寝ている(*ab*面が表面に対して垂直に立っている)配向が理想的であるが、残念ながらそのような配向は現状では実現できていない。結果として、SrTiO<sub>3</sub>(100)面上の(104)配向LiCoO<sub>2</sub>薄膜が、*ab*面が最も面直方向に立った配向となり、この時の*ab*面と表面のなす角は55°となる。

(104)配向LiCoO<sub>2</sub>薄膜でのLiイオンの伝導経路を考えると、4方向に向いている*c*軸を1方向に揃えた方が高速に移動できる(すなわち電池の出力特性が向上する)可能性が高い。*c*軸が4方向に向くのは前述の通りSrTiO<sub>3</sub>の4つの<111>方向が等価であるためであり、この均衡を崩すために(100)結晶面から僅かに傾けて切り出した微傾斜基板を用いた<sup>(11)</sup>。斜方晶系である電子伝導性酸化物SrRuO<sub>3</sub>をこの手法でSrTiO<sub>3</sub>(100)基板上に結晶方位を1方向に揃えてエピタキシャル成長したという報告があり<sup>(18)</sup>、これを参考にした。SrTiO<sub>3</sub>(100)面内の[010]方向と[011]方向に微傾斜した基板を用いたところ、前者では2つ、後者では1つの<111>方向にLiCoO<sub>2</sub>の*c*軸が優先的に配向できることがわかり、[011]方向に微傾斜した(100)基板の傾斜角度や堆積速度等を最適化することで*c*軸を単一方位化した(104)配向LiCoO<sub>2</sub>薄膜の作製に成功した(図5)<sup>(11)</sup>。

### 3. 固体電解質薄膜

大気中でも安定な酸化物でありながら、比較的高いLiイオン伝導度を示すペロブスカイト型の固体電解質材料である

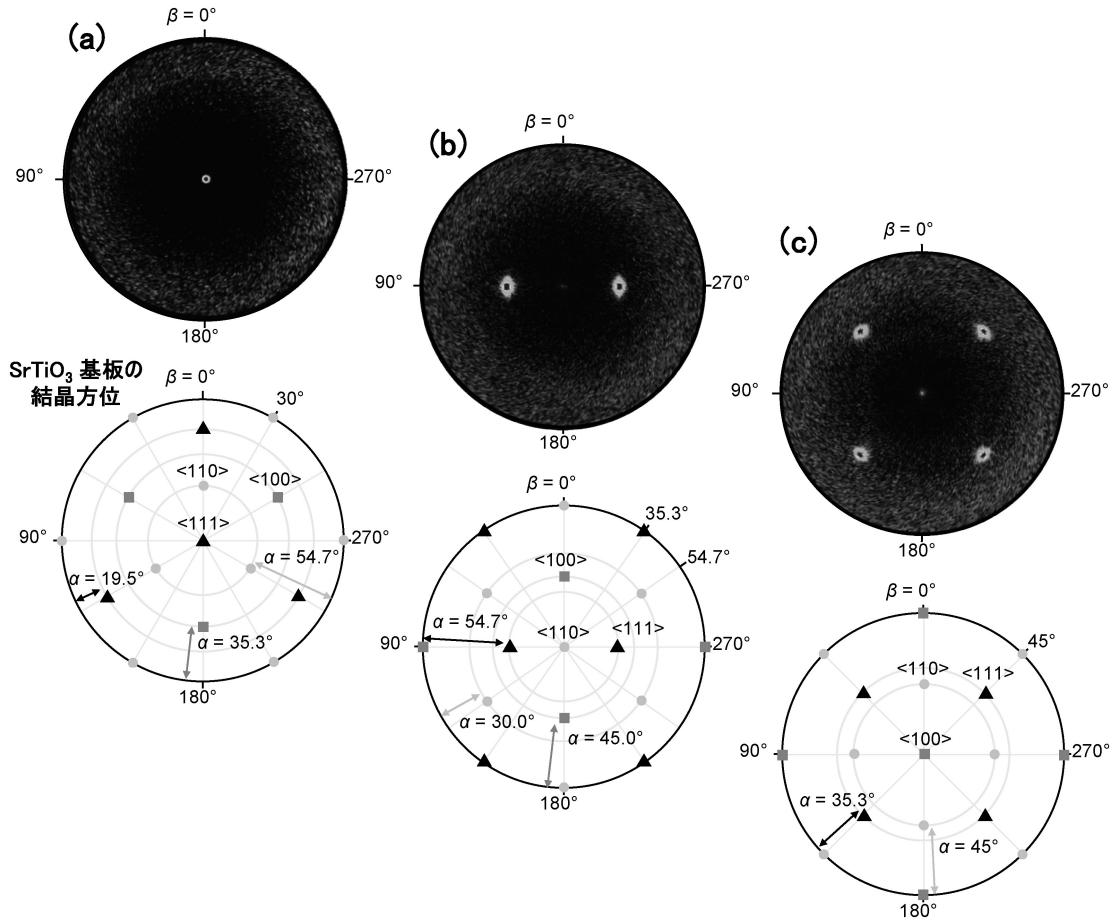


図4 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜結晶からの003回折の in-plane X線極点図. SrTiO<sub>3</sub> の(a) (111)面上<sup>(10)</sup>, (b) (110)面上<sup>(8)(9)</sup>, (c) (100)面上<sup>(8)(9)</sup>. 下段は対応する SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板の配置.

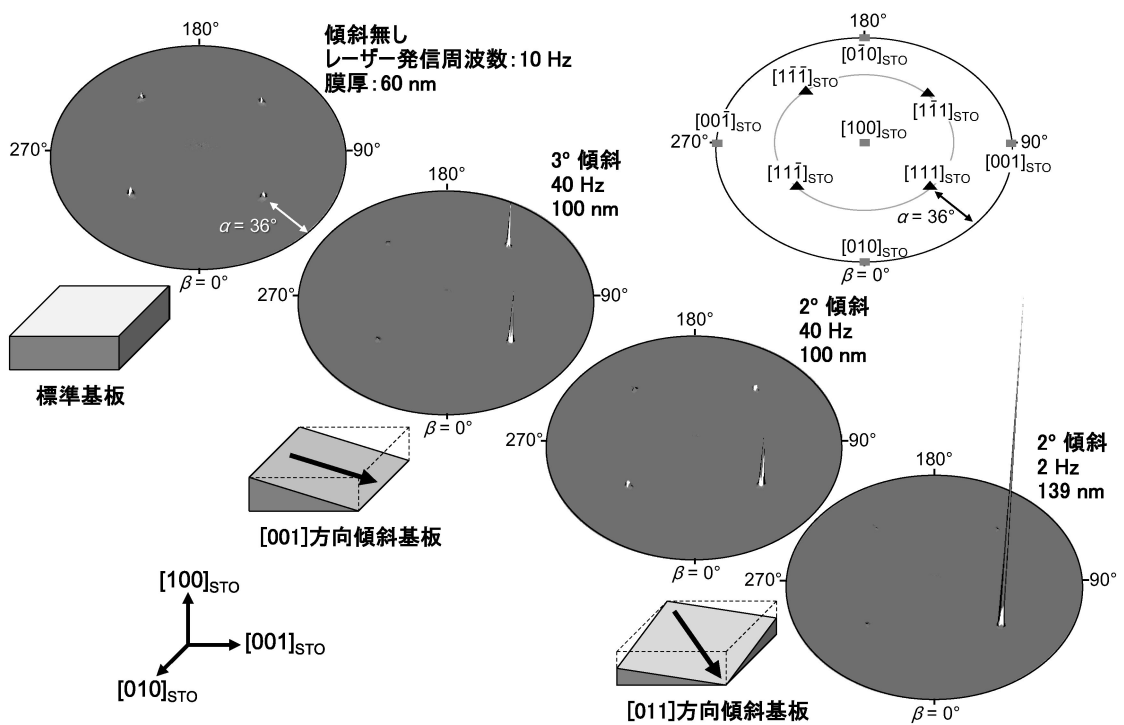


図5 (104)配向 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜における003回折の in-plane X線極点図. SrTiO<sub>3</sub> (100)基板の面内傾斜方位と傾斜角度, 堆積速度に対応するレーザー発振周波数の最適化で単一方位化を達成<sup>(11)</sup>.

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ <sup>(4)</sup>のエピタキシャル薄膜化をPLD法により試みた<sup>(19)(20)</sup>. 組成に  $0 < x < 2/3$  の自由度があるが,  $x = 0.11$  に相当する  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$  が最も伝導度が高く  $10^{-1} \text{ S m}^{-1}$  台となる<sup>(21)(22)</sup>. 以後LLTOと略すが, LLTOはこの組成付近では  $c$  軸方向にAサイトの規則配列がおきてLa過剰層とLa欠損層が交互に積層するため,  $c$  軸長のみが単純ペロブスカイトの2倍となった正方晶系(厳密には斜方晶系)となる. また, この組成では  $\text{ABO}_3$  のAサイトに相当するLiとLaの総和は0.89となり, これはすなわちAサイトに10%以上の空孔が存在しており, この空孔が高イオン伝導性に寄与していると考えられている<sup>(21)</sup>. Aサイト空孔を真空中での結晶成長中に安定化させるには酸素空孔を含むその他の空孔の生成を抑制せねばならず, そのためには10 Pa前後の高い酸素圧と1000 °C前後の高温が必要となる<sup>(19)</sup>. 基板温度がここまで高温になると, 軽元素としてのガス散乱<sup>(6)</sup>に加えて揮発性元素としての蒸発<sup>(23)</sup>によるLi欠損が顕著となるためLi過剰のターゲットはますます必須となる. Liのみを過剰にしたターゲットでは得られる薄膜の組成がLa過剰になるとともに伝導度が低下する傾向があったため, Li過剰La欠損ターゲットが必要と考えて試行錯誤した結果,  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  組成のターゲットで最も結晶性とイオン伝導度の高いエピタキシャル薄膜が得られた(図6)<sup>(20)</sup>. 尚, より低温且つ低酸素圧でのLLTO薄膜の成長例も報告されており, 比較的高い伝導度を得られているが<sup>(24)(25)</sup>, TiをBサイトとするペロブスカイト系の酸化物では概して酸素欠損により電子伝導が発現してしまうため注意が必要である. 関連して, 薄膜堆積用の基板として, 本来は電子伝導性のない  $\text{SrTiO}_3$  を用いると, 高酸素圧下であっても  $\text{SrTiO}_3$  の基板側にも酸素欠損が導入されて基板自体が電子伝導性を帯びる可能性が高いため, 薄膜面内方向でのイオン伝導性の評価は難しくなる<sup>(26)</sup>. そこで筆者はLLTOとの格子整合を考慮し

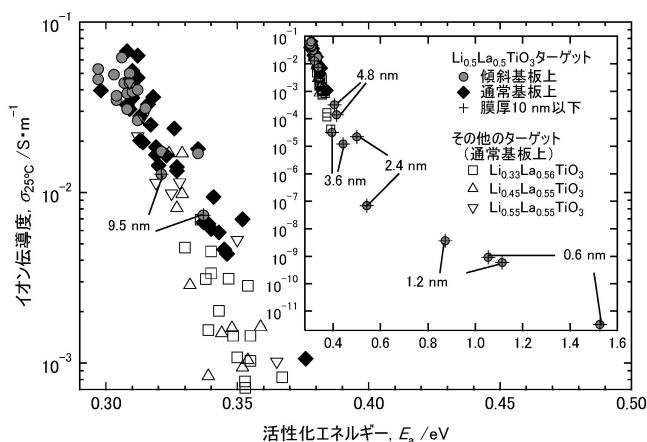


図6  $\text{NdGaO}_3$  (110) 基板上的 LLTO 薄膜の室温でのイオン伝導度を活性化エネルギーに対してプロットした. Li 過剰に加えて La 欠損のターゲットを用いることで伝導度が上がる. しかしながら, 微傾斜基板を用いて  $c$  軸方位を単一方位化しても伝導性に変化は見られない<sup>(20)</sup>.

た上で, 仮に酸素欠損しても電子伝導性を示さない  $\text{NdGaO}_3$  単結晶を基板として用いた<sup>(19)(20)</sup>.

$\text{NdGaO}_3$  は斜方晶系の  $\text{GdFeO}_3$  構造であるが, 歪んだペロブスカイトと見なすことができ, 本研究で用いた  $\text{NdGaO}_3$  (110)面は立方晶系ペロブスカイトの(100)面に相当する.  $\text{NdGaO}_3$  (110)結晶面に正確に切り出した基板では主に  $c$  軸配向したエピタキシャル薄膜となるが, 少量の  $a$  軸配向成分 ( $c$  軸が薄膜面内に寝ている)も混ざってしまう. そこで,  $\text{LiCoO}_2$  (104)配向膜の単一方位化でも用いたように  $\text{NdGaO}_3$  (110)の微傾斜基板を用いたところ,  $a$  軸配向成分がなくなりほぼ完全な  $c$  軸配向の LLTO 薄膜がえられた(図7(b)). しかしながら,  $c$  軸配向膜と  $a$  軸配向が混ざった薄膜で Li イオン伝導度に違いがないことがわかり(図6)<sup>(20)</sup>, この結果から LLTO における A サイトのオーダリングの乱れは Li イオン伝導に対して大きな抵抗にはならないと結論づけられる<sup>(20)</sup>.

LLTO 薄膜を固体電解質層とした積層型の薄膜電池を作製するには  $\text{LiCoO}_2$  またはその他の正極活物質上か, 負極活物質上に成膜する必要がある. しかしながら, イオン伝導度の高い高結晶性の LLTO 薄膜の作製に必要な高温での成膜条件下では  $\text{LiCoO}_2$  が変質してしまい, 現状では負極も含めてこの成膜条件に耐えうるその他の活物質は見つかっていない. さらに, LLTO は Ti を含むため還元に弱く, 最も高容量な負極活物質である金属 Li との接触で Ti が 3 価となり電子伝導性を帯びてしまうため固体電解質として機能しなくなってしまう問題もある. LLTO を固体電解質として用いるには Ti が還元されない高電位の負極活物質と組み合わせるか(電池全体としての発生電位が下がり容量低下), 低電位負極材料によって還元されないよう, 負極材料と LLTO の間に緩衝層を導入する必要がある.

そこで, この緩衝層としても使え, 単独でも固体電解質層

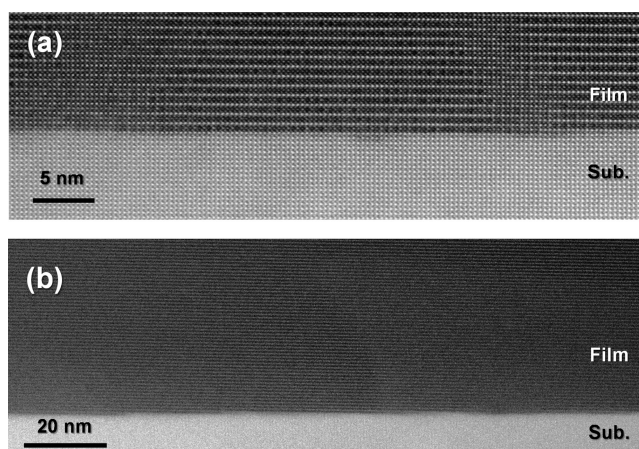


図7  $\text{NdGaO}_3$  (110) 上に成長した LLTO 薄膜の断面 STEM-HAADF 像. (a)  $\text{NdGaO}_3$  (110) 面に正確に切り出した基板上, (b) (110)面から  $[001]$  方向に  $1^\circ$  傾斜した基板上. 観察方位は  $\text{NdGaO}_3$  の  $(1\bar{1}0)$  であり, (b)については傾斜方向と垂直である.

として機能する非晶質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の成膜を試みた。実は、薄膜型の全固体電池は既に市販もされており<sup>(27)</sup>、ほとんどの薄膜電池では固体電解質層として非晶質の  $\text{LiPON}$  が用いられている<sup>(28)(29)</sup>。 $\text{LiPON}$  とは  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の酸素の一部を窒素に置き換えたものであり、窒素を導入することで  $\text{Li}$  イオン伝導度が向上すると言われている。しかしながら、窒素導入による固体電解質としての安定性の低下が危惧されつつあるだけでなく、構成元素数が増えることで作製条件の最適化もより複雑となる。筆者は窒素の含まれない  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  で  $\text{LiPON}$  と同等の伝導度が出るのであればわざわざ窒素を導入する必要はないとの考えで  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の薄膜化に取り組んでいる。詳細は今後発表予定だが、RF マグネトロンスパッタリング法を用い、様々な困難を乗り越えた結果として、現状では  $\text{LiPON}$  と同等の  $10^{-4} \text{Sm}^{-1}$  以上の伝導度を示す薄膜が再現性よくえられている。尚、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  は非晶質であることが重要であり、一部でも結晶化すると伝導度は優に3桁以上低下してしまう。よって、成膜温度は非加熱、又は非常に低温とする必要がある。LLTO では主に基板温度が問題で下地の  $\text{LiCoO}_2$  等の活物質が壊れてしまうが、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ではこの問題はない。しかしながら、詳細は別に譲るが下地となる  $\text{LiCoO}_2$  は正極活物質であり、プラズマを伴う  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の成膜中に  $\text{LiCoO}_2$  へ電位が印加されればその電位に従って充電 ( $\text{Li}$  が抜ける)、または放電 ( $\text{Li}$  が挿入される) されるため、試料電位を  $\text{LiCoO}_2$  が壊れない範囲内に制御できなければ過充電・過放電により結晶が壊れてしまい活性を失う。

#### 4. 負極薄膜

薄膜型全固体電池の負極は、下地が単結晶又はエピタキシャル薄膜であればヘテロエピタキシャル成長等により結晶成長が可能のため  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  等の結晶質の負極材料も選択肢となるが、非晶質の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  固体電解質薄膜の上に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を結晶化させることなく負極を形成するには、低温形成が可能で、結晶質でなくとも活性のある負極材料が必要となる。そのような負極の中で高容量なものとして、 $\text{Si}$  と金属  $\text{Li}$  があげられる<sup>(30)</sup>。

まず  $\text{Si}$  は  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  の組成まで  $\text{Li}$  が合金化して挿入(ここではこの方向を充電と定義)できるため  $4000 \text{mAhg}^{-1}$  近くの理論容量となり<sup>(31)</sup>、負極材料中で最高容量の  $\text{Li}$  に肉薄する。これは、現行のリチウムイオン電池における代表的な負極、グラファイトの実に10倍もの容量である。しかしながら充電時に体積が3倍以上に膨れ上がり、放電時には収縮するため体積変化に起因する欠陥などで伝導パスが失われ、充放電サイクル時の容量低下が顕著という問題がある<sup>(32)</sup>。 $\text{Li}$  挿入前の  $\text{Si}$  は結晶質でも構わないが、 $\text{Li}$  と合金化した時点でほとんど非晶質化し、それでも活性を失わないため結晶質である必要はない。筆者らも RF マグネトロンスパッタリング法によって非晶質  $\text{Si}$  薄膜を形成し<sup>(33)-(35)</sup>、理論容量に迫る容量を確認するとともに、酸素ドーブ<sup>(34)</sup>、及び  $\text{He}$  をスパッタガスに用いたナノポーラス薄膜化<sup>(35)</sup>、それぞれで高出

力特性を損なうことなく充放電サイクル時の容量低下を劇的に押さえ込むことに成功している(図8, 図9)。尚、これらはステンレス集電体基板上に形成した  $\text{Si}$  薄膜であり、これに硫化物固体電解質圧粉体を押しつけ、対極  $\text{In-Li}$  合金の半電池で計測した結果である。 $\text{LiCoO}_2$  等の正極層が成膜された基板上に  $\text{Si}$  薄膜を形成する場合、正極層との間に非晶質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  薄膜があるとは言え、正極活物質上への  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の成膜時と同様、正極への過度の  $\text{Li}$  挿入・脱離(過放電・過充電)を防ぐために試料電位の制御が必要となるが、 $\text{Si}$  成膜時には  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  成膜時よりも高い電位がかかる傾向があり電位制御がより難しくなる。

一方の金属  $\text{Li}$  は負極材料の中で最低電位かつ最高容量であるだけでなく、真空中での抵抗加熱蒸着法で成膜できることから、下地の正極層の電位を心配することなく簡便に成膜できる。金属  $\text{Li}$  単体はドライルームでも扱われるが、金属

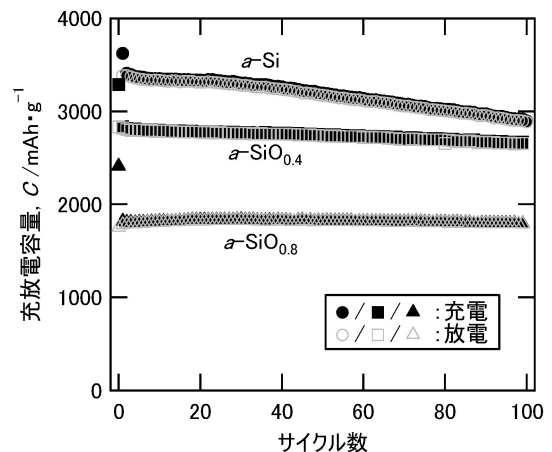


図8 非晶質  $\text{Si}$  負極薄膜(膜厚300 nm)の充放電サイクル特性. 充放電時の電流密度は  $10 \text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$ . 僅かな酸素ドーブにより容量を大きく下げることなくサイクル特性が向上する<sup>(34)</sup>.

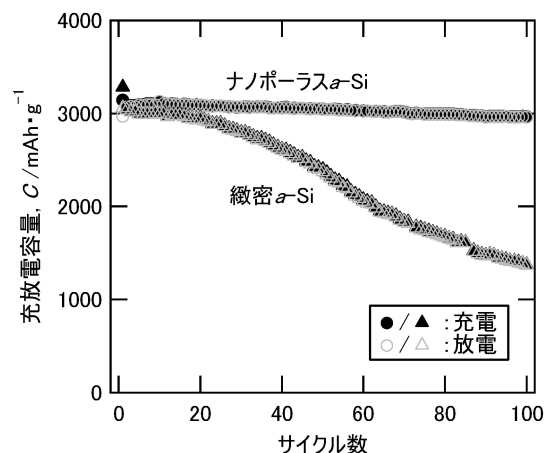


図9 ナノポーラス非晶質  $\text{Si}$  負極薄膜の充放電サイクル特性の緻密膜との比較. 充放電時の電流密度は  $10 \text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$ . ナノポーラス膜:  $7.4 \text{gm}^{-2}$ , 厚さ  $4.73 \mu\text{m}$ . 緻密膜:  $7.0 \text{gm}^{-2}$ , 厚さ  $3.00 \mu\text{m}$ <sup>(35)</sup>.

Na程ではないものの大気中では不安定な材料である。ドライルームなどで扱える金属Liは表面に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などの不動態被膜が形成されており<sup>(36)</sup>、被膜がなければ大気と反応して表面にLiOHや $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を形成するだけでなく、窒素とも反応して暗赤色の $\text{Li}_3\text{N}$ を形成する。よって、蒸着法で金属Liの成膜を行うには、蒸着装置自体をアルゴン雰囲気等の窒素ガス以外のグローブボックス内におさめることに加え、蒸着後の不動態被膜のない金属Li膜が暴露される雰囲気は、水分や酸素だけでなく窒素も存在しない不活性なものである必要がある。

グローブボックスで用いられるグローブの材質はゴムであり、全ての種類のゴムは大なり小なりガスを透過するが、分厚いほど透過しにくい。またゴムの種類で透過しやすいガスの成分も異なるが、中でもブチルゴムは全体としての透過量が最も少ないために多用されている。すなわちブチルゴムであっても少量ながらガスは透過しており、グローブが大気と触れている状態である限り常時大気が流入している。パージ型のグローブボックスであればパージ流量を大気の流入量以上とすることでガス純度を保てる。しかしながら、循環精製器型の場合、水分はモレキュラーシーブで除去しており、酸素については銅触媒やニッケル触媒等の酸化反応で除去するものや、揮発性有機分子の存在下で白金触媒を用いて酸素を燃焼除去するもの等があるが、いずれにおいても水分と酸素の除去速度が大気の流入速度以上であるからこそ、露点と酸素濃度を下げることができている。しかしながら大気の成分は主に窒素であり、一般的な循環精製器には窒素の除去能力がないため、窒素はゆっくりと、しかしながら確実に濃化していく。すなわち、アルゴン雰囲気で使用している循環精製器型のグローブボックスでは何の手立てもしていなければ長期運用するだけで窒素濃度が上がっていく。このような雰囲気に蒸着直後の活性な金属Li膜を曝すと、室温下でも比較的短時間のうちに表面が暗赤色に変色し $\text{Li}_3\text{N}$ となってしまう。窒素存在下で且つ水分が多いとき程 $\text{Li}_3\text{N}$ の形成が顕著であることから、Liの窒化はLiOHを経由しているのではと考えている。尚、一般にグローブボックスにおいて窒素濃度があまり議論されないのは、酸素センサーや露点計のように比較的安価かつコンパクトな窒素センサーが存在しないことも影響しているように思われる。筆者はグローブボックス内の窒素も含めた不純物ガスを常時モニターするために、差動排気機構を備えた四重極型質量分析計を接続して、リアルタイムでアルゴン以外の不純物ガスの定性と定量を行っている。最近では、安価ではないが、ターボ分子ポンプ込みの差動排気機構を内包しながら20 cm角程におさまる非常にコンパクトな四重極型質量分析装置も販売されており、筆者もLi蒸着用とは別のグローブボックスにて使用をはじめたところである<sup>(37)</sup>。

グローブボックス内の窒素濃度を低く保つには、まず大気流入を防ぐ必要がある。そのためには未使用時にグローブを大気に触れさせないことにつぎ。グローブボックス内を真空に引ける真空型のものでは、ボックス内にグローブをおさ

めた上でグローブポートを密閉する蓋(グローブハッチ)が装備されているので、これを閉めてグローブとハッチの間に閉じ込められた空気を真空排気すればよい。尚、ハッチを閉めるのみで真空排気しなければ、ハッチ内に閉じ込められた空気がゴムを透過してボックス内に流入していくためほとんど効果はない。また、ハッチを閉めることなくボックス内を陽圧にして、グローブが大気側に張り出した状態にすれば大気の流れが防げそうにも思われるが、小さな穴が空いているグローブであれば穴からの大気流入は防げるかも知れないが、隔壁でのガス透過は各ガス成分の分圧差(濃度差)を駆動力とする拡散であるため、グローブボックス内の圧力を上げても窒素のないボックス内と窒素だらけの大気との分圧差は不変なためガス透過は防げない。また、大気の流れは大気側から試料を導入する時にも起こりえるので準備室(サイドボックス)で十分にガス置換することも重要である。

大気流入を最小限にとどめたとしても、少量でも流入してしまった窒素は除去しない限り留まっている。筆者は清浄Ti表面やクライオヘッドによる吸着など、様々な窒素除去法を試行・検討したが、一時的ではなく恒常的に窒素濃度を低減できる方法として、アルゴンガスの常時パージに行き着いた。大気の流れ速度にもよるが、筆者は常時 $5 \text{ Lmin}^{-1}$ 程度のアルゴンパージによって窒素濃度を二次電子増倍管付きの四重極型質量分析計で検出限界レベルにまで下げている。グローブボックスの雰囲気以外にも良質な金属Li膜を蒸着法で得るためには、被蒸着面を清浄化するなど他にもノウハウがあるがここでは割愛する。

## 5. 薄膜型全固体電池

$\text{LiCoO}_2$ 正極薄膜、非晶質 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 固体電解質膜、金属Li負極膜の順に集電体基板上に積層することで薄膜型全固体電池が作製できる。

理想的には $\text{LiCoO}_2$ の膜厚(実際には重量)で電池の容量が決まり、作製する時間と労力を除けば、表面平坦性が保たれる限り膜厚に制限はない。 $\text{LiCoO}_2$ 自体の電子伝導性は元々あまり高くないが、Liが抜ける(充電される)ことで電子伝導性が劇的に上がり、バルク型の電池では $10 \mu\text{m}$ 前後の $\text{LiCoO}_2$ 二次粒子でも実用的な充放電ができている。しかも一度充電状態にすれば過放電(例えば短絡等)しない限り電子伝導性は保たれる。Liイオン伝導度については結晶方位依存性があることは明らかだが、最も歴史のある正極活物質であるにも関わらず信頼できる伝導度の数値データはまだない状況であり、厚膜化によるイオン伝導性に起因する高抵抗化(低出力化)の可能性は否めない。

固体電解質膜である非晶質 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ については、イオン伝導度が $10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$ 台であり、現行のリチウムイオン電池で使われている電解液の $10^{-1} \sim 1 \text{ Sm}^{-1}$ と比べると非常に小さいため、可能な限り薄くして抵抗を下げる必要がある。しかしながら薄すぎると $\text{LiCoO}_2$ 正極薄膜上のパーティクル等によって正極と負極が短絡する可能性が出てくるため、ある程

度の厚さが必要となってくる。筆者は250 nm 程度でも電池動作を確認しているが、最小膜厚は下地の  $\text{LiCoO}_2$  薄膜の表面平坦性に加え  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の膜質(恐らく酸素も含めた組成に起因)によっても左右されるため、厚めにしておいた方が無難である。筆者は主に750 nm 程度で電池作製を行っている。

金属 Li 膜については、蒸着法で比較的簡便に作製でき、実は高速堆積の方が良質な膜が得られることもあり、厚膜化することに何ら問題はない。その一方で、電池においては正極と負極の容量バランスを考える必要があり、単純な比較では充電容量  $137 \text{ mAhg}^{-1}$  (@4.2 V) の  $\text{LiCoO}_2$  に対して  $4000 \text{ mAhg}^{-1}$  前後の金属 Li の必要量はほんの僅かである。それに加えて  $\text{LiCoO}_2$  薄膜は放電状態(Li が最も入った状態)で形成され、充電時に Li が抜けて電解質層を介して負極側に金属 Li として析出するので、理想的には金属 Li 負極の蒸着は不要であり、集電体のみでよいことになる。しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$  から抜けた Li が全て可逆的に振る舞えばよいのだが、一部の Li が固体電解質中や活物質・固体電解質界面等にトラップされてしまうと、電池を組んだ直後の充電容量に対して放電できる容量が小さくなり、サイクル可能な容量が減ってしまう。さらに、前述のとおり金属 Li は不安定な材料であり、雰囲気次第で表面から  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  等に変化していく可能性があるため、Li 原料が十分にあるのであれば金属 Li は厚めに積んでおくべきである。筆者は水品振動子を頼りに約  $5 \mu\text{m}$  の金属 Li 膜を形成して電池を作製している。

これらを全て踏まえて作製した金属 Li/非晶質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ / $\text{LiCoO}_2$  薄膜電池は良好に動作しており、例えば  $\text{LiCoO}_2$  薄膜の結晶配向方位が出力特性に与える影響などが明らかになってきている(図10)。現在はそれぞれの部材の膜厚や成膜条件、さらには電池作製後の後処理手法等について試験してさらに良好な電池動作を目指すとともに、各界面における抵抗の解析などの界面研究を遂行している。

## 6. おわりに

容量で有利なバルク型の酸化物系全固体電池の開発に向けて、薄膜技術を駆使して薄膜型の酸化物系全固体電池を作製し、なんとか電池動作が可能なところまでたどり着いた。既に薄膜電池が市販されている状況下で、本稿で示した結果はある意味当たり前のことばかりで驚くようなものではないが、まずは机上でそうあるべきことが実証できなければその先は望めない、というのが筆者のスタンスである。ここまでの感触として、電池特性は主に正極である  $\text{LiCoO}_2$  の、配向方位だけでなく結晶品質で大きく左右されていると考えている。また、同じ  $\text{LiCoO}_2$  薄膜を用いて電池を作製しても、内部抵抗が大きいものや小さいものもできており、その違いは成膜条件を含めた作り方に大きく依存している。今後はこれらのメカニズムを明らかにして高性能な薄膜電池を作製するとともに、バルク型の酸化物系全固体電池の作製手法にフィードバックしていきたい。

本研究は、文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」、並びに科研費助成事業(16K06737)の助成を受けて行われた。ここに感謝申し上げます。

## 文 献

- (1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui: *Nat. Mater.*, **10**(2011), 682–686.
- (2) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi and M. Tatsumisago: *Energy Environ. Sci.*, **7**(2014), 627–631.
- (3) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yoneyama, H. Iba and R. Kanno: *Nat. Energy*, **1**(2016), 16030.
- (4) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara: *Solid State Commun.*, **86**(1993), 689–

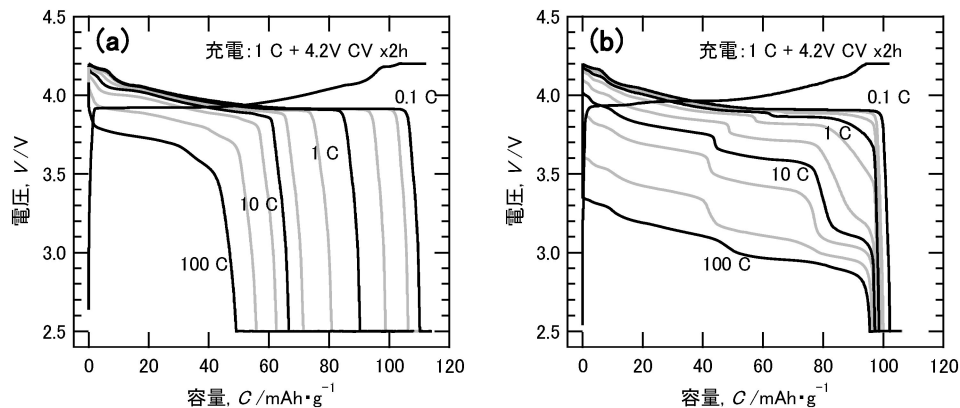


図10 電子伝導性  $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板上に  $\text{LiCoO}_2$  (厚さ100 nm), 非晶質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 金属 Li の順に積層して形成したエピタキシャル正極薄膜電池の高率放電特性. (a) (001)配向  $\text{LiCoO}_2$  薄膜, (b) (104)配向  $\text{LiCoO}_2$  薄膜. 1 C とは活物質重量から算出した容量を1時間で充電又は放電するための電流値であり, 100 C では充電・放電が36 s で完了することになる.



- 693.
- (5) T. Ohnishi, B.T. Hang, X. Xu, M. Osada and K. Takada: *J. Mater. Res.*, **25** (2010), 1886–1889.
- (6) T. Ohnishi and K. Takada: *Appl. Phys. Express*, **5** (2012), 055502.
- (7) K. Nishio, T. Ohnishi, M. Osada, N. Ohta, K. Watanabe and K. Takada: *Solid State Ionics*, **285** (2016), 91–95.
- (8) K. Nishio, T. Ohnishi, K. Akatsuka and K. Takada: *J. Power Sources*, **247** (2014), 687–691.
- (9) K. Nishio, T. Ohnishi, K. Akatsuka and K. Takada: *J. Power Sources*, **261** (2014), 412–413.
- (10) K. Okada, T. Ohnishi, K. Mitsuishi and K. Takada: *AIP Advances*, **7** (2017), 115011.
- (11) K. Nishio, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, N. Ohta, K. Watanabe and K. Takada: *J. Power Sources*, **325** (2016), 306–310.
- (12) T. Ohnishi, M. Lippmaa, T. Yamamoto, S. Meguro and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005), 241919.
- (13) T. Ohnishi, H. Koinuma and M. Lippmaa: *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2006), 2466–2471.
- (14) T. Ohnishi, T. Yamamoto, S. Meguro, H. Koinuma and M. Lippmaa: *J. Phys. Conference Series*, **59** (2007), 514–519.
- (15) T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto and M. Lippmaa: *J. Appl. Phys.*, **103** (2008), 103703.
- (16) T. Ohnishi, M. Lippmaa and T. Yamamoto: *Mater. Sci. Technol. Conference and Exhibition, MS and T'08*, **1** (2008), 280–285.
- (17) M. Hirayama, N. Sonoyama, T. Abe, M. Minoura, M. Ito, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, T. Terashima, M. Takano, K. Tamura and J. Mizuki: *J. Power Sources*, **168** (2007), 493–500.
- (18) Q. Gan, R.A. Rao and C.B. Eom: *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997), 1962–1964.
- (19) T. Ohnishi and K. Takada: *Solid State Ionics*, **228** (2012), 80–82.
- (20) T. Ohnishi, K. Mitsuishi, K. Nishio and K. Takada: *Chem. Mater.*, **27** (2015), 1233–1241.
- (21) H. Kawai and J. Kuwano: *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1994), L78–L79.
- (22) T. Okumura, T. Ina, Y. Orikasa, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011), 10195–10205.
- (23) T. Ohnishi and K. Takada: *Appl. Phys. Express*, **4** (2011), 025501.
- (24) S. Kim, M. Hirayama, W. Cho, K. Kim, T. Kobayashi, R. Kaneko, K. Suzuki and R. Kanno: *Cryst. Eng. Comm.*, **16** (2013), 1044–1049.
- (25) J.K. Ahn and S.G. Yoon: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (2005), A75–78.
- (26) K.K. Bharathi, H. Tan, S. Takeuchi, L. Meshi, H. Shen, J. Shin, I. Takeuchi and L.A. Bendersky: *RSC Advances*, **6** (2016), 61974–61983.
- (27) 例えば <http://www.cymbet.com/products/>
- (28) J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck and J.D. Robertson: *Solid State Ionics*, **53–56** (1992), 647–654.
- (29) N.J. Dudney, J.B. Bates and J.D. Robertson: *J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surf. Films*, **11** (1993), 377–389.
- (30) 例えば, 菅野了次: *GS Yuasa Technical Report*, **3** (2006), 1–11.
- (31) R.A. Huggins: *J. Power Sources*, **81–82** (1999), 13–19.
- (32) J.W. Kim, J.H. Ryu, K.T. Lee and S.M. Oh: *J. Power Sources*, **147** (2005), 227–233.
- (33) R. Miyazaki, N. Ohta, T. Ohnishi, I. Sakaguchi and K. Takada: *J. Power Sources*, **272** (2014), 541–545.
- (34) R. Miyazaki, N. Ohta, T. Ohnishi and K. Takada: *J. Power Sources*, **329** (2016), 41–49.
- (35) J. Sakabe, N. Ohta, T. Ohnishi, K. Mitsuishi and K. Takada: *Commun. Chem.*, **1** (2018), 24.
- (36) T. Fujieda, N. Yamamoto, K. Saito, T. Ishibashi, M. Honjo, S. Koike, N. Wakabayashi and S. Higuchi: *J. Power Sources*, **52** (1994), 197–200.
- (37) <https://www.atonarp.com/>



大西 剛

★★

1996年 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 修士課程修了

1999年 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 博士課程修了

1999年 米国ローレンスバークレー国立研究所 ポスドク研究員

2000年 米国スタンフォード大学ポスドク研究員

2002年 東京大学物性研究所ナノスケール物性研究部門 助手/助教

2008年9月– 現職  
専門分野: 薄膜成長全般

◎主にパルスレーザー堆積法による機能性酸化物の薄膜作製に従事. 蒸着, スパッタ等も含めて酸化物型全固体電池における界面現象の研究を遂行.

★★