

光技術コーディネートジャーナル

OPTRONICS

特集

電池×レーザー応用 —Li電池・全固体Li電池を中心に

紫外線の手引き

新型コロナウイルス禍を契機に、
紫外線光デバイスの次なるブレイクスルーを追求へ

（国研）理化学研究所 平山秀樹

光とレーザーの科学技術フェア2020

赤外線フェア／分光フェア／光学薄膜フェア／紫外線フェア／レーザー科学技術フェア
オプティクスフェア／可視光・次世代レーザー応用ゾーン

出展各社の見どころ

Photo-Tech News & Report

超高速制御ハイパワーマーカを開発

No.467

11

2020

日本最大級の光関連展示会

OPTICS & PHOTONICS International Exhibition

OPIE '21

2021年

4月21日（水）～23日（金）

パシフィコ横浜

全固体リチウム電池とレーザー堆積法

東京工業大学
西尾和記，一杉太郎

1 はじめに

次世代型蓄電池として期待される全固体リチウム (Li) 電池について、世界中で活発に研究・開発が進められている。一見、全固体Li電池と光エレクトロニクスは関係なさそうであるが、実際には、研究段階において多数の光エレクトロニクス機器が活用されている。本稿では電池研究で用いられているレーザーやその周辺機器に焦点をあてつつ、我々の全固体Li電池作製の取り組みを紹介する。

全固体Li電池の構造を図1に示す。負極、固体電解質、正極 (LiCoO₂ 等) の三つの要素から成り、Liイオンは正極から負極へ (充電)、あるいは負極から正極 (放電) へ移動する。その際、必ず、固体電解質と電極が形成する界面を行き来する。全固体Li電池のさらなる高性能化に向けて、大電流で充放電を可能とすることが極めて重

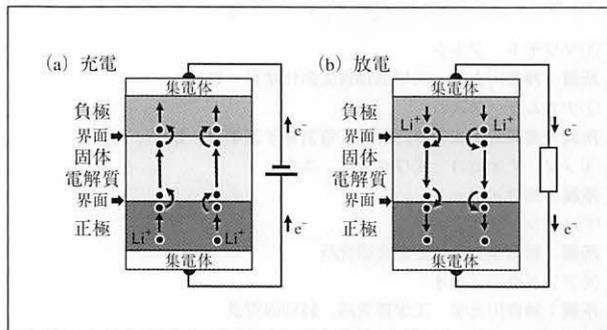


図1 全固体Li電池の模式図。(a) 充電時のLiイオン伝導。(b) 放電時のLiイオン伝導。

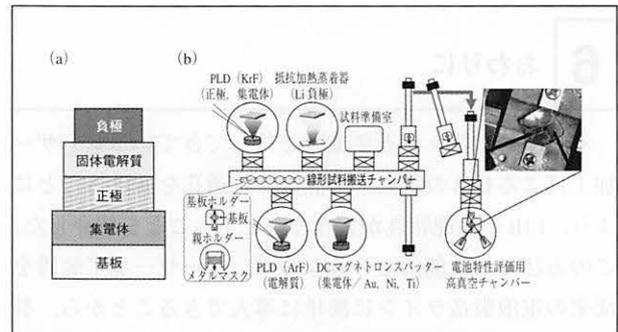


図2 (a) 薄膜型全固体Li電池の模式図。(b) 全真空プロセスシステム。右写真は薄膜電池素子。

要であり、この界面に由来する界面電気抵抗を低減することが急務である。この抵抗は、界面近傍におけるLiイオンや電子の移動現象に起因するため、それら現象を原子レベルで捉えなければならない。そこで、筆者らは薄膜型全固体Li電池とエピタキシャル薄膜作製技術を活用している。薄膜型全固体Li電池は、各電池部材を積層した構成のため、界面構造を単純化できる (図2 (a))。さらに、薄膜電極を原子レベルで平坦かつ結晶方位を制御することにより、界面におけるLiイオン伝導経路を規定することができる。これにより、界面現象を定量的に探るための理想的なモデル系が構築できる。このような薄膜型全固体Li電池を作製するために、薄膜作製にレーザー技術が活用されている。

2 薄膜型全固体Li電池の作製と評価

固体電解質と電極が形成する界面に不純物が存在する

と、界面抵抗を大きくしてしまう可能性がある。したがって、不純物を排除するため、高真空環境下のもと薄膜型全固体Li電池を作製し、電池特性を評価することが要求される。そこで、真空環境下で薄膜電池素子の作製から電池特性評価まで行うシステムを構築した¹⁾。これにより、一度も大気曝露することなく電池素子が作製でき、薄膜表面が不純物に汚染されることなく清浄界面を形成できる。図2 (b) に全真空プロセスシステムの模式図を示す。このシステムは 1×10^{-6} Pa以下の高真空環境が維持されているため、各電池部材の薄膜作製プロセス及び試料搬送時に清浄界面を形成・維持できる。

3 パルスレーザー堆積法による正極薄膜作製

パルスレーザー堆積法 (PLD法) は、高融点な酸化物系材料を容易にアブレーションできるため、Liイオン二次電池で利用されている電極材料や固体電解質材料の薄膜試料作製に適している。原子レベルで平坦、かつ結晶方位が制御された正極薄膜を作製するにはエピタキシャル薄膜作製技術を活用する。様々な薄膜作製法がある中、筆者らはPLD法を採用している。図3 (a) にPLD法の模式図を示す。PLD法は、高真空チャンバー内に用意した高密度固体ターゲット表面に、紫外領域の高強度短パルスレーザーを集光してターゲット表面を瞬時に気化・蒸発 (アブレーション) し、対向する基板上に蒸発種の原子を堆積して薄膜を得る手法である。パルスレーザーとして、エキシマレーザーが一般的に用いられて

おり、本研究ではKrF (波長248 nm) によりアブレーションを行った。

光路を詳細に説明する。短パルスレーザー光 (~20 ナノ秒幅) は、高真空チャンバー外に設置された装置からチャンバー内に置かれたターゲットにレーザー照射するよう、チャンバー外にミラーを置き、光路を調整する。レーザー光は紫外領域を透過できる合成石英の入射窓を通じて高真空チャンバー内に導入される。PLD法では、レーザー光強度が電池材料の膜質に大きな影響を及ぼすので、バリアブルアッテネーターでレーザー光強度を調整し、さらに、アパーチャーによってレーザー照射面積とレーザーエネルギー分布を規定する。そして、チャンバー外に置いた集光レンズでターゲット上に集光する。事前に計測した集光面積を用いて、フルエンス (レーザーエネルギー÷ターゲット上の照射面積) (Jcm^{-2}) に換算し、レーザー光強度を規定する。一般に、薄膜成長時にターゲットから飛来する蒸発種がレーザー入射窓に堆積し、その入射窓のレーザー透過率が変化してしまう。したがって、薄膜成長開始前に入射窓の透過率を考慮したうえでエネルギー値を測定しておく必要がある。そのため、ターゲットを光路外まで移動し、高真空チャンバーを通り抜けて出てくるレーザー光のエネルギーを測定する。レーザー光強度は薄膜品質に大きな影響を与えるため、しっかりと計測しなければならない²⁾。

レーザー光がターゲット表面に照射されると、アブレーションが起き、薄膜を成長する基板表面に原子が供給される。アブレーションが起きる時に、ターゲット表面からブルームと呼ばれるプラズマ発光柱が発生する。このブルームの向きを、対向する基板方向に向かせることにより、薄膜の品質ムラを抑制できる。ブルームの傾きが発生しないよう、成膜中はターゲットを自転させ、均一にターゲット表面をアブレーションできるようにしてある。

結晶性薄膜を得るためには、薄膜成長用基板を加熱する必要がある。その際、基板裏面の基板ホルダーに赤外線レーザー (Nd:YAG半導体レーザー: 波長1064 nm) を照射する。そのために基板ホルダーをステンレス鋼やニッケルとして、大気中で加熱することによって基板ホルダー表面を酸化し、光吸収効率を上げている³⁾。基板

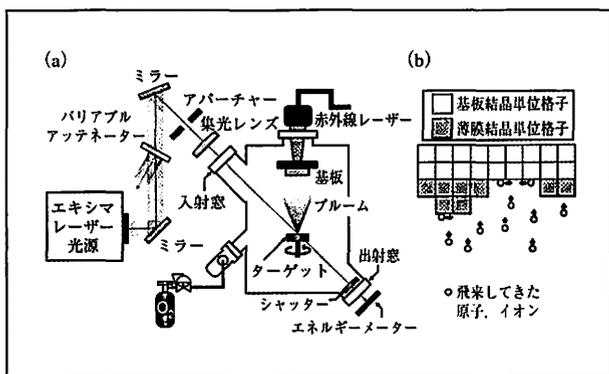


図3 (a) パルスレーザー堆積法の模式図。(b) エピタキシャル薄膜成長の模式図。

の温度は、放射温度計にて測定している。結晶方位を制御したエピタキシャル薄膜を作製する場合は単結晶基板を利用する。その際、基板結晶面や、基板と薄膜材料の格子整合性を考慮する(図3(b))。

電池材料薄膜を作製する際に難しい点は、金属イオンの酸化数を制御することである。その調整のため、成膜中に酸素ガスを導入する。特に、Liイオン二次電池の電極材料のなかで遷移金属を含有しているものには、所望の酸化状態を得るために意図的に高い酸素雰囲気圧力下(〜13 Pa)のもと薄膜合成を行うこともある^{4~7)}。

以上から、定量的な研究に適した薄膜モデル電極を得ることが可能である。原子レベルで平坦な高品質エピタキシャル酸化物薄膜を得るためには、パルスレーザーのフルエンス、基板温度、酸素ガス圧力等の組み合わせとなる製膜条件を、それぞれの電極材料に応じて最適化する必要がある。

4 パルスレーザー堆積法による固体電解質薄膜作製

固体電解質の場合、ArF(波長193 nm)エキシマレーザーを利用する。この理由を、固体電解質薄膜として利用される非晶質 Li_3PO_4 に着目して説明する。非晶質 Li_3PO_4 薄膜は、Li金属や起電力の高い LiCoO_2 などの電極材料に対して高い電気化学的安定性を有しているために薄膜型全固体Li電池に利用されている。高い電気化学的

安定性を示すためには、電子伝導のないワイドバンドギャップ絶縁体(>5 eV)でなければならない。そのため、波長の長い、つまり、光子エネルギーが小さいレーザー光では、その光を吸収することができず、良好にアブレーションできなくなる。実際に、KrFエキシマレーザーや4倍波のNd:YAGレーザー(波長266 nm)等を用いた場合、非晶質 Li_3PO_4 薄膜は固体電解質としての性能が劣化してしまう。しかし、ArFエキシマレーザーを利用すると、緻密な膜が形成され、非晶質 Li_3PO_4 薄膜が固体電解質として機能する^{8,9)}。特に重要な指標はLiイオン伝導度であり、 $5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度が再現性よく得られる。

5 エピタキシャル薄膜の合成例

5.1 LiCoO_2 エピタキシャル薄膜

以下、PLD法で作製するエピタキシャル薄膜電極の例を示す。まず、 LiCoO_2 エピタキシャル薄膜の合成例を示す。 LiCoO_2 (格子定数 $a=0.2816 \text{ nm}$, $c=1.4052 \text{ nm}$)は層状岩塩型構造を有しており、LiとCoが層状に秩序した構造を有している(図4(a))。そのため、Liイオン伝導に結晶異方性がある。単結晶基板として Al_2O_3 (0001)(コランダム構造、格子定数 $a=0.47588 \text{ nm}$, $c=1.2992 \text{ nm}$)を利用すると、 LiCoO_2 (001)配向する。図4(b)に透過型電子顕微鏡像を示す。基板の原子ステップ(高

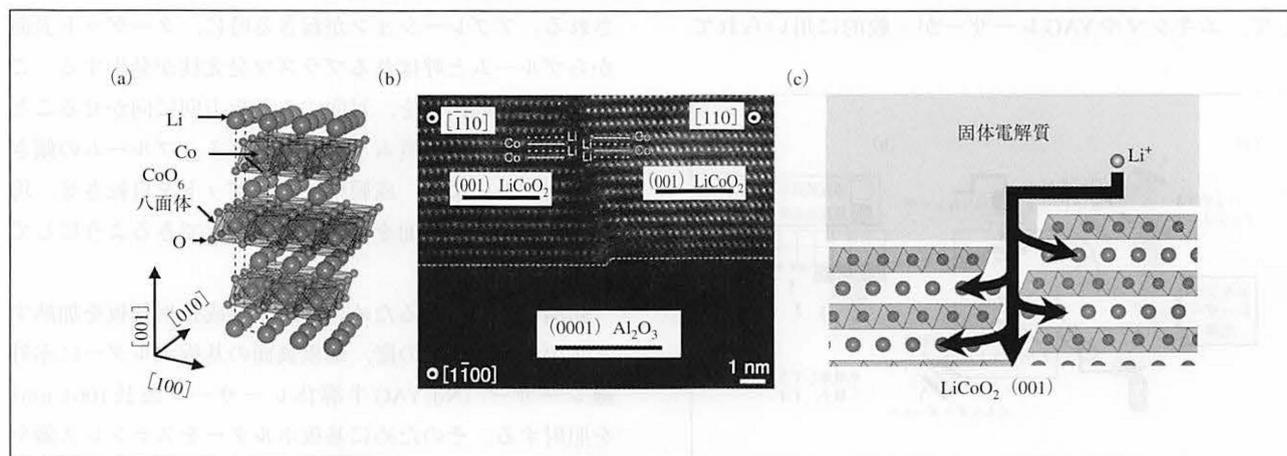


図4 (a) 層状岩塩型構造 LiCoO_2 電極材料。(b) Al_2O_3 (0001)単結晶基板上的 LiCoO_2 (001)エピタキシャル薄膜透過電子顕微鏡像。(c) 固体電解質/ LiCoO_2 (001)界面のLiイオン伝導経路模式図。

さ約0.2 nm) を反映してLi層のずれたLiCoO₂ (001) ドメインを形成する (位相反転ドメイン)¹⁰⁾。Liイオン伝導経路はこのドメイン界面で形成されているものと考えられており (図4 (c)), このような界面を有した薄膜電池素子において高速に充放電できることを筆者らは確認している¹¹⁾。

5.2 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂エピタキシャル薄膜

次に, 実電池型の正極材料として知られるLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC) のエピタキシャル薄膜に関して述べる。NMCはLiCoO₂と同じ層状岩塩型構造を有しており, CoサイトをCo, Ni, Mnで均等に置換した固溶体であり, LiCoO₂と比較して高容量, 高エネルギー密度化された電極材料である¹²⁾。このNMC (格子定数 $a=0.2862$ nm, $c=1.4227$ nm) ならびに同じ層状岩塩型構造は, SrTiO₃単結晶基板を利用することによって結晶方位を制御してエピタキシャル薄膜成長できる。図5 (a) にNMCとSrTiO₃のエピタキシャル関係を示す。SrTiO₃は格子定数0.3905 nmのペロブスカイト構造を有している。層状岩塩型構造NMCは酸化物イオンが面心格子を形成している。この酸化物イオンの配列と, SrTiO₃の酸化物イオンの配列の類似性を反映してNMCはエピタキシャル薄膜成長する。例えば, SrTiO₃ (001) 上にNMC薄膜作製するとNMC (104) 面が成長し¹³⁾, SrTiO₃ (111) であればNMC (001) 面が成長する⁷⁾。

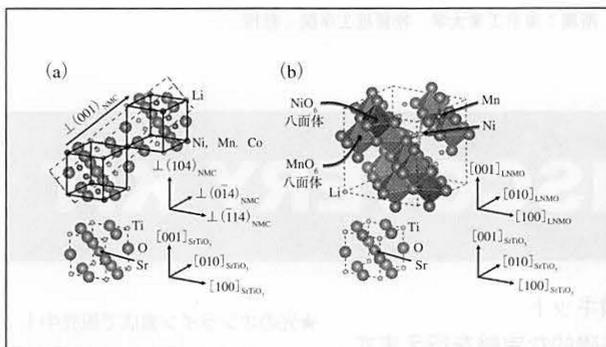


図5 (a) 層状岩塩型構造LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC) とペロブスカイト型構造SrTiO₃のエピタキシャル関係。(b) スピネル型構造LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) とSrTiO₃のエピタキシャル関係。

5.3 スピネル型構造LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄エピタキシャル薄膜

次に, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) 電極材料に関して述べる。LNMOはLiイオンの脱離/挿入に伴う充放電時にNi^{2+/4+}の酸化/還元反応が起き, 平均電圧4.7 V vs. Li/Li⁺の高い起電力が特徴的な電極材料である¹⁴⁾。そのため, より大きな出力を出す電池につながり, 実用化が期待されている。

LNMOはスピネル型構造を有しており, 格子定数0.81733 nmの立方晶である。LNMOもSrTiO₃単結晶基板を利用すると, 配向制御されたエピタキシャル薄膜成長が可能である。格子定数の観点からすれば, LNMOはSrTiO₃のおよそ2倍にも及ぶ大きな結晶格子ではあるが, スピネル型構造は酸化物イオンが面心立方格子を形成しており, 酸化物イオンの配列にSrTiO₃との類似性を有している。つまり, LNMOとSrTiO₃上において図5 (b) に示すようにcube-on-cubeの関係が成立するためにエピタキシャル薄膜成長する。

6 全固体Li電池における固体電解質/電極界面抵抗の定量的評価

前述したエピタキシャル薄膜電極を利用して清浄界面を有する薄膜型全固体Li電池を作製すると, 固体電解質と電極が形成する界面の抵抗は極めて低いことを我々は明らかにしてきた。例えば, Li₃PO₄/LiCoO₂ (001) の界面抵抗は~5.5 Ωcm²¹⁵⁾を示した。この界面抵抗値は, これまでに報告されている全固体Li電池における値のおよそ40倍も小さい。さらに, Li₃PO₄/NMC (001) は10.2 Ωcm²⁷⁾, Li₃PO₄/NMC (104) は5.2 Ωcm²¹³⁾と, 両結晶方位で界面抵抗は極めて低く, さらに, 界面抵抗に結晶方位依存性があることも明らかとなった。同様にして, Li₃PO₄/LNMO (111) は36 Ωcm²⁵⁾, Li₃PO₄/LNMO (100) は7.6 Ωcm²⁴⁾のように, LNMO正極においても結晶方位に応じて界面抵抗値に差がみられた。このように, 電極の結晶方位を規定したエピタキシャル薄膜電極を活用することで, 界面におけるLiイオン伝導経路と界面抵抗の関係を定量的に明らかにしてきた。さらに, これらの界面抵抗値は, 液体電解質を用いたリチウムイオン電池の

界面抵抗 ($\sim 25 \Omega\text{cm}^2$) よりも低い¹¹⁾。つまり、全固体Li電池は、極めて低抵抗な界面抵抗が実現できることを実証した。

7 おわりに

光エレクトロニクス機器が電池研究に活用されている例を述べた。PLD法によるエピタキシャル薄膜作製技術を活用し、全固体Li電池の本質的な課題を解決する研究例を紹介した。本研究ではPLD法においてKrFエキシマレーザーを利用しているが、最近では、Nd:YAGレーザーが安定化されてきており、4倍波(波長266 nm)を利用した酸化物エピタキシャル薄膜成長を筆者らは報告している¹⁶⁾。このNd:YAGレーザーの5倍波(波長213 nm)を用いれば、固体電解質も成膜できると期待される。その他、実際に電池研究においては、光学顕微鏡やレーザー顕微鏡、FT-IR、ラマン分光など、構造評価の面で多用されている。また、電池反応中における電極材料の分子・電子状態を理解するという観点で、反射・透過スペクトル、テラヘルツ波分光、多光子吸収分光や超高速分光などが適用されつつある。以上、本稿で述べたように、物質合成から電池反応過程の計測まで多岐に渡る領域において、ますます光エレクトロニクス機器が使われることと考えられる。

謝辞

本研究は、トヨタ自動車(株)、JST-CREST、科研費 基盤研究(A)、若手研究の支援を受けて行われた。この場を借りて深く感謝を申し上げたい。

参考文献

- 1) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Solid State Ion.* **285**, 118-121 (2016).
- 2) T. Ohnishi *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 2466-2471 (2006).
- 3) S. Ohashi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 178 (1999).
- 4) H. Kawasoko, H. Hitosugi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 27498-27502 (2018).
- 5) H. Kawasoko, T. Hitosugi *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1358-1363 (2020).
- 6) K. Nishio, T. Hitosugi *et al.*, *J. Power Sources*, **416**, 56-61 (2019).
- 7) K. Nishio, T. Hitosugi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 053901 (2020).
- 8) N. Kuwata, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **16**, 53-60 (2009).
- 9) N. Kuwata *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **157**, A521-A527 (2010).
- 10) S. J. Zheng, T. Hitosugi *et al.*, *Acta Materialia*, **61**, 7671-7678 (2013).
- 11) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Nano Lett.* **15**, 1498-1502 (2015).
- 12) N. Yabuuchi *et al.*, *J. Power Sources*, **119-121**, 171-174 (2003).
- 13) K. Nishio, T. Hitosugi *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 6416-6421 (2020).
- 14) Q. Zhong *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 205-213 (1997).
- 15) S. Shiraki, T. Hitosugi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 41732-41737 (2018).
- 16) R. Shimizu, T. Hitosugi *et al.*, *AIP Adv.* **8**, 095101 (2018).

■ Solid-state Li batteries and laser deposition technique

■ ① Kazunori Nishio ② Taro Hitosugi

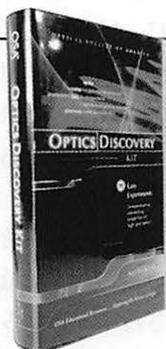
■ ① Specially-appointed Assistant Professor, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology ② Professor, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

①ニシオ カズノリ

所属：東京工業大学 物質理工学院 特任助教

②ヒトスギ タロウ

所属：東京工業大学 物質理工学院 教授



OPTICS DISCOVERY KIT

11 Easy Experiments

光学教育用実験キット

光学に関する基礎的な実験を行えます。

販売元：Optical Society of America

★光のオンライン書店で販売中！

3,240 円(税込)