

# イオンビームアシスト成膜法による 二次電池材料の低温形成と電気化学活性化

京都大学大学院エネルギー科学研究科  
エネルギー応用科学専攻  
准教授 川山 巖

2025年1月23日

共同研究者

京都大学大学院エネルギー科学研究科 土井俊哉教授  
産業技術総合研究所関西センター

# 背景

Liイオン電池(LIB) については、すでに巨大な市場が形成されているが、さらに多くの分野に展開されることが期待される

## LIBの応用が期待される分野

### ● モビリティ

- 電気自動車、電動バイク、ドローン、電動飛行機

### ● エネルギー

- 家庭用蓄電システム、スマートグリッド用バッテリー

### ● 電子機器

- スマートフォン、PC、ウェアラブルデバイス、IoTデバイス

### ● 産業用途

- 工場用ロボット、医療機器(マイクロチップ等)

# LIBの課題

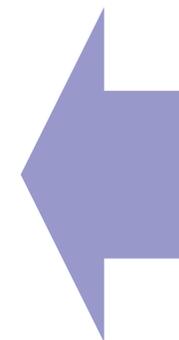
- 発火・発煙リスク
- 原材料の持続可能性（コバルト等）
- エネルギー密度の限界
- 充放電サイクル寿命
- 低温環境での性能低下



**全固体化 + 先進的薄膜技術により課題を克服**

# 薄膜型全固体LIBの利点

- 発火・発煙リスクの低減
- 界面の副反応低減による長寿命化
- 界面抵抗の低減による高電流密度化
- フレキシブルな電池が作製可能
- 半導体チップへの集積化
- 多層積層化により高電圧化
- 電解質層の極薄膜化による高エネルギー密度化



**全固体化**



**薄膜化**

# 従来技術(薄膜型LIB)

## 高速充放電、優れたサイクル特性、超低抵抗を達成

- SrTiO<sub>3</sub>基板上のLi/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub>で, 100kCで容量110 mAhg<sup>-1</sup> [1]
- Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上のLi/Lipon/LiCoO<sub>2</sub>で, 30000サイクル後の容量維持率97% [2]
- Nb-SrTiO<sub>3</sub>基板上のLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>)O<sub>4</sub>で, 界面抵抗7.6 Ωcm<sup>2</sup> [3]

[1] K. Kawashima *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3** (2020) 11803

[2] B.Wang *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3203

[3] H. Kawasoko *et al.*, *ACS Appl. Mater, interfaces* **10** (2018) 27498

薄膜技術を用いて制御された界面の形成による  
モデル研究が中心



高温成長、高コスト基板が必須で実用的でない

# 従来技術の課題

- **薄膜の結晶化・配向化に高温が必要**

通常数100度で成膜する必要がある

- **基板の制約**

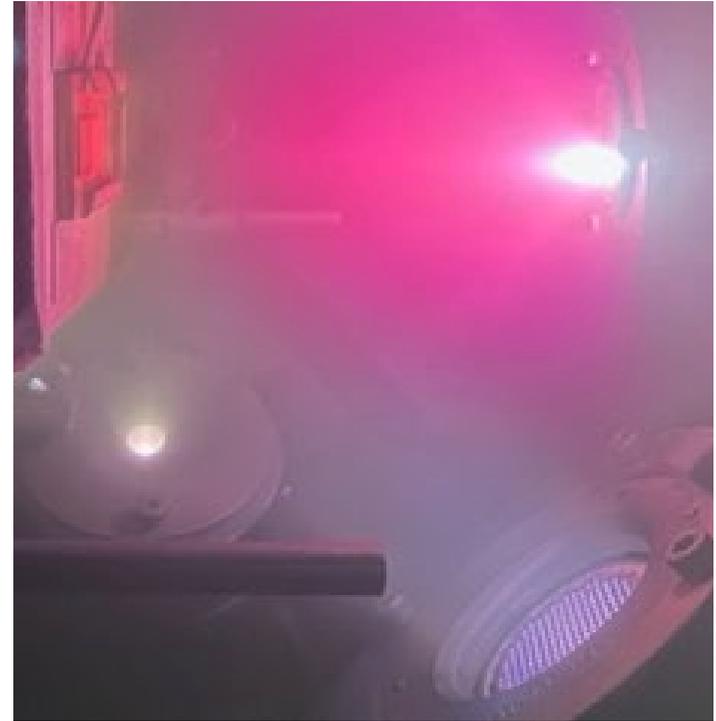
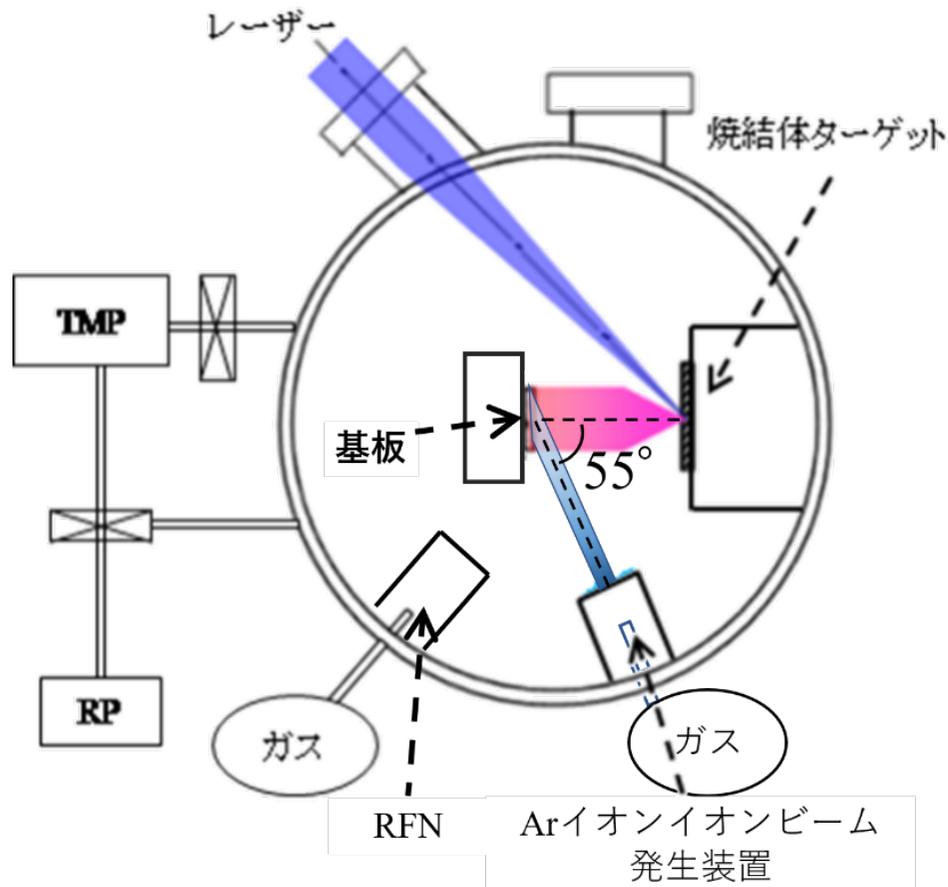
高融点、格子定数のマッチング、副反応の抑制が必要であるため、高価な貴金属 (Au, Pt) や導電性酸化物 (NbドープSrTiO<sub>3</sub>など) が用いられている



薄膜の低温成長および実用基板 (Al, Cu, Fe, Si、導電性ポリマーなど) を利用可能な薄膜形成技術を開発し応用範囲を拡げる。

# イオンビームアシスト成膜(IBAD)法

薄膜にイオンビームを照射しながら成膜を行う手法

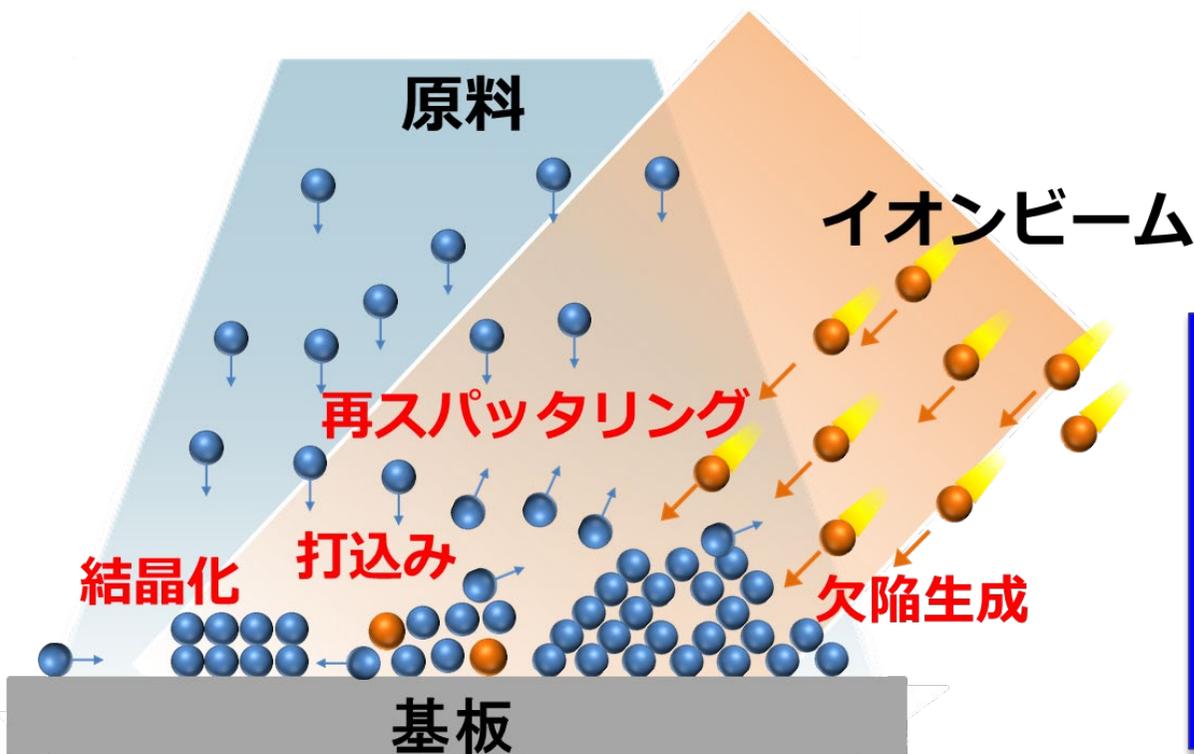


イオンビームアシストPLDシステム

# 新技術 (IBAD) の特徴

IBAD自体は古くからある成膜技術であり、高温超電導線材のバッファ層の配向化などに用いられている。

➔ LIB正極作製に適用することにより  
薄膜電池の課題を克服



- 低温での結晶化
- 結晶の配向の制御
- 格子欠陥の導入
- イオンの打ち込み

# IBAD法による配向のメカニズム

イオンビームが成長中の  
薄膜の原子を弾き飛ばす



原子配列が密

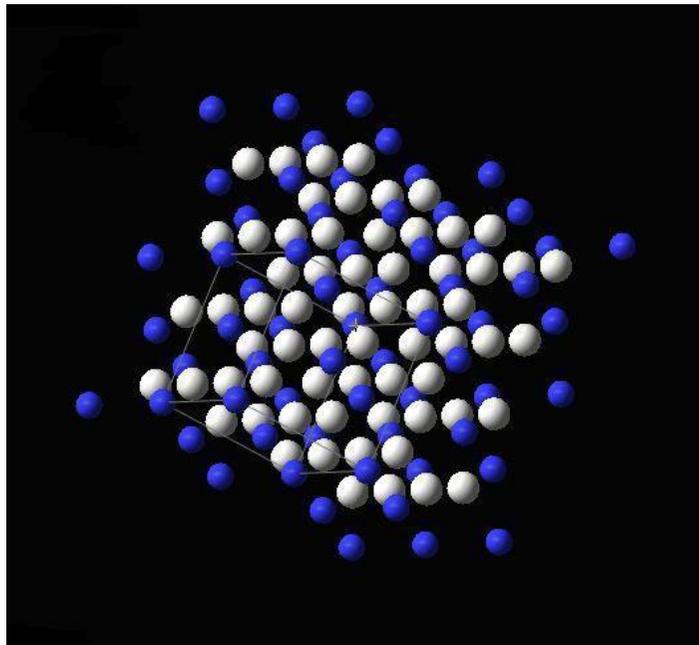
原子配列が疎

弾き飛ばされる確率

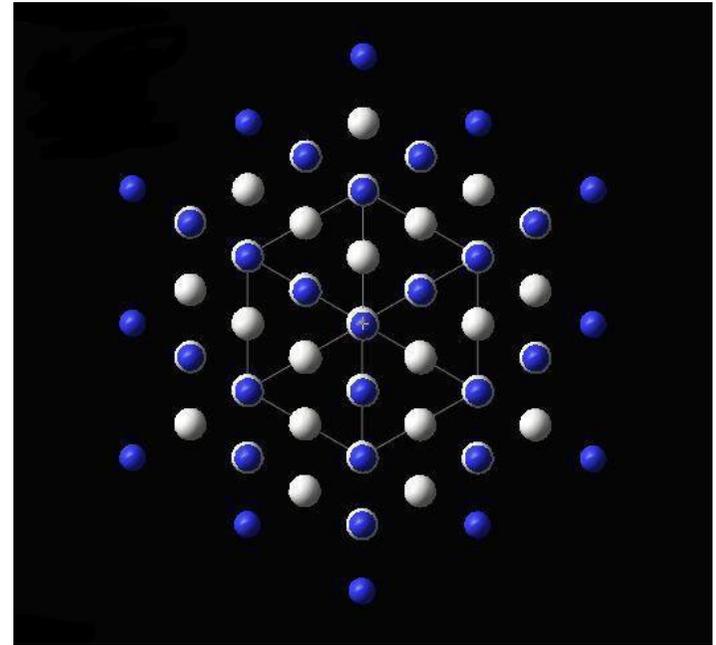
→ 高

→ 低

イオンビーム方向に疎になる面が向いている結晶が  
優先的に成長すると考えられている



密な面



疎な面

# LiCoO<sub>2</sub> (LCO)

## 高温相LCO (HT-LCO)

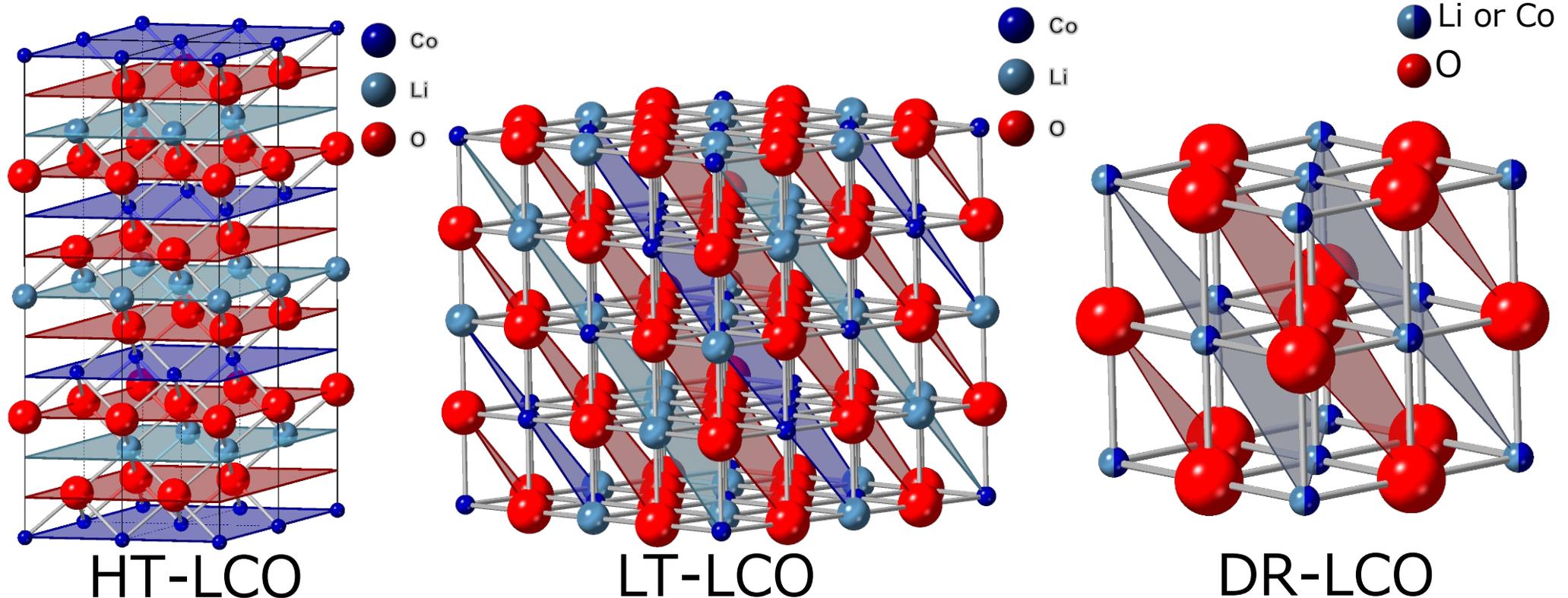
平均電圧3.9 V [5], 容量約140  $\mu\text{Ah cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ と正極としての特性に優れる

## 低温相LCO (LT-LCO)

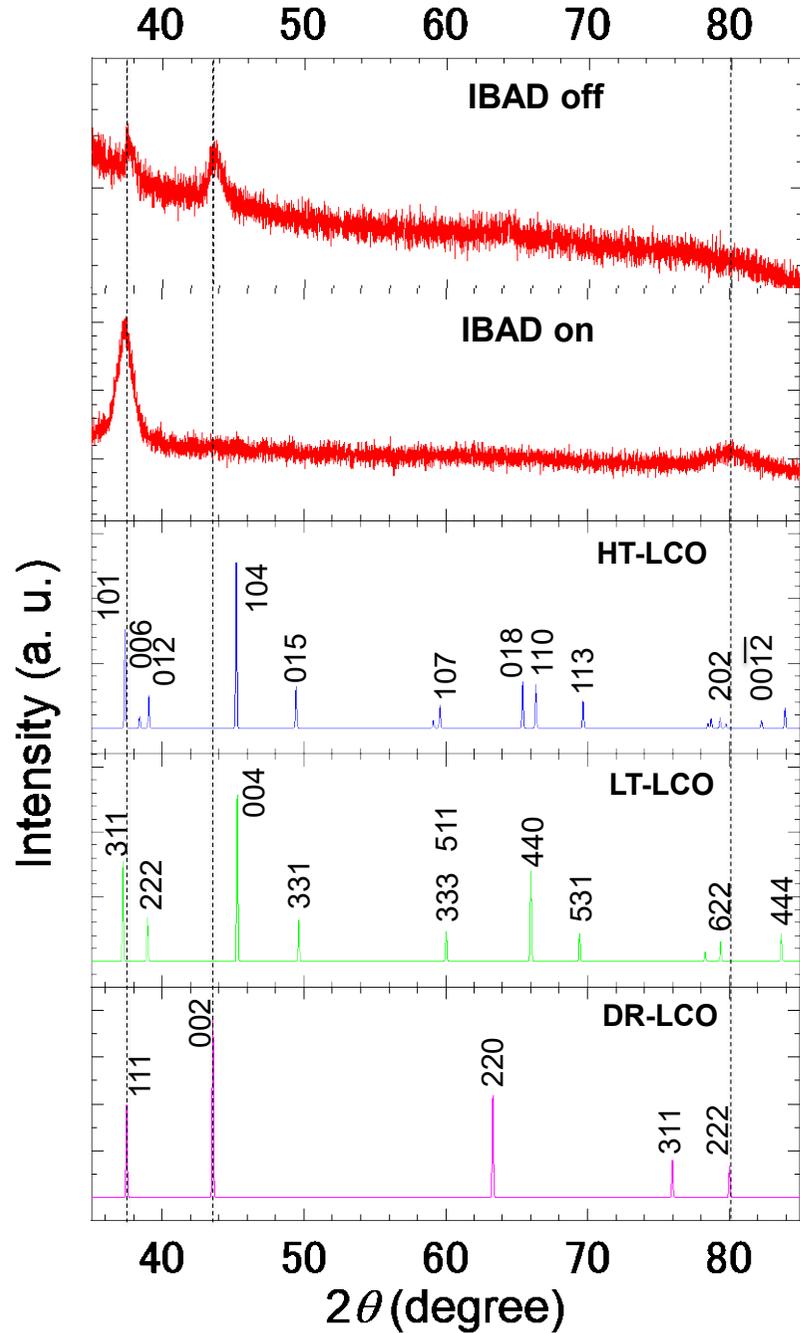
サイクル特性に優れない, 電圧が低い等の正極として問題がある

## 無秩序岩塩相LCO (DR-LCO)

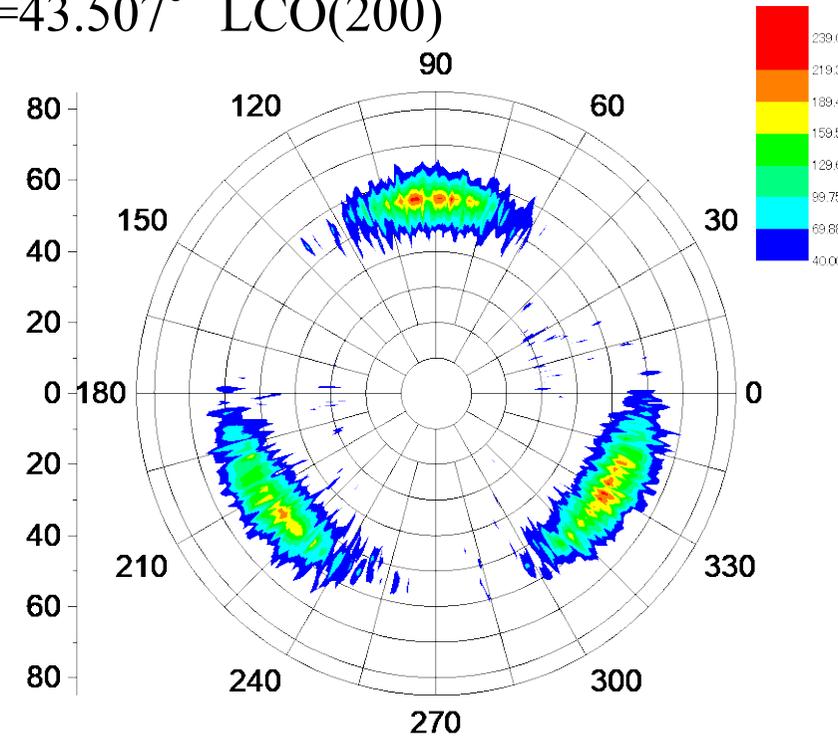
リチウムの拡散パスがなく, ほとんど充放電しない.



# IBADで室温成膜したLCOのXRD

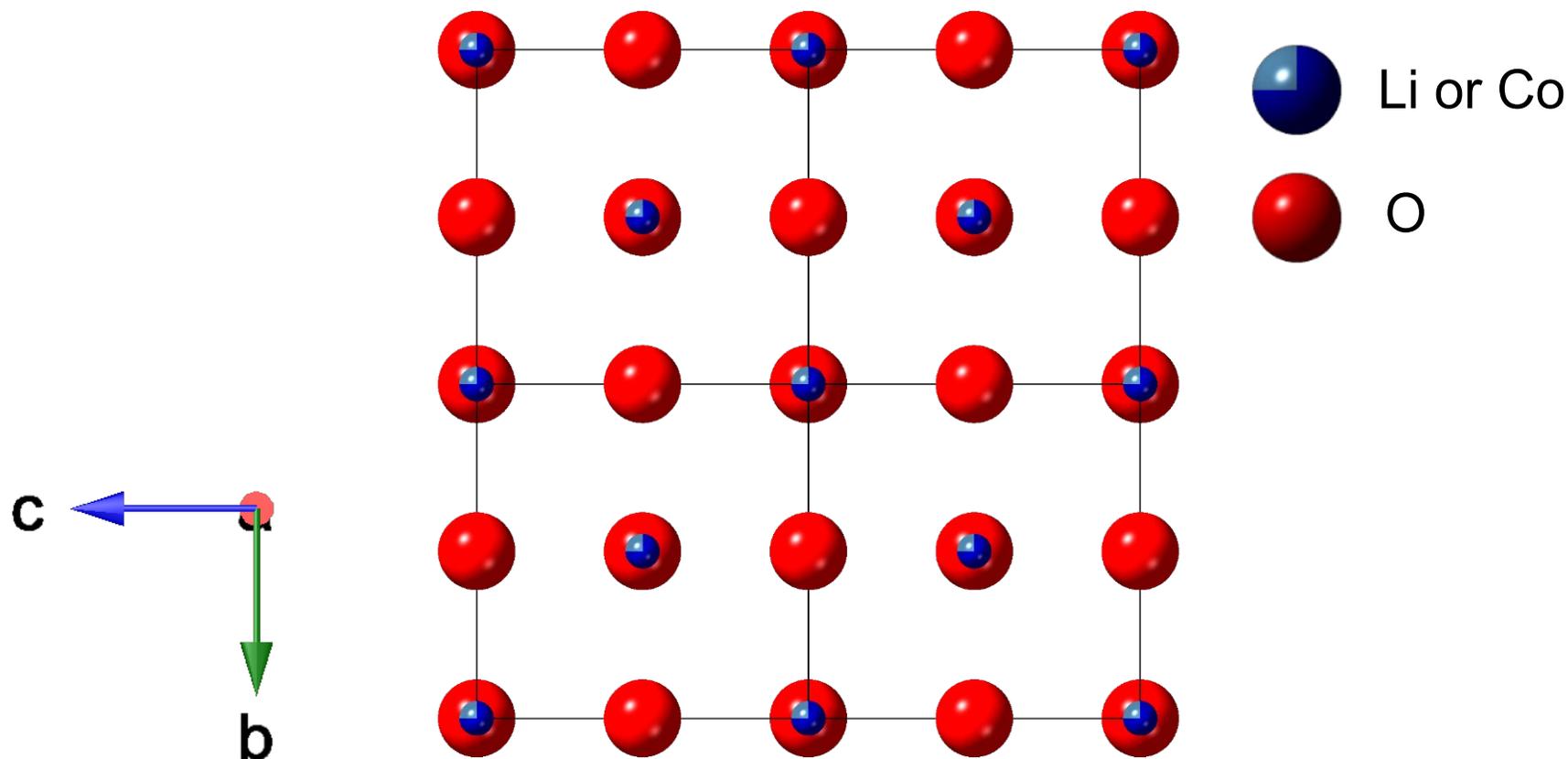


$2\theta=43.507^\circ$  LCO(200)



- ◆ 基板加熱なしで結晶化
- ◆ 低温相や高温相ではなく単純岩塩に近い構造の(111)面が基板に平行、イオンビーム方向に<100>方向が向いている
- ◆ IBADなしでは $\theta$ - $2\theta$ で弱い200反射を観測

# 配向方向の考察

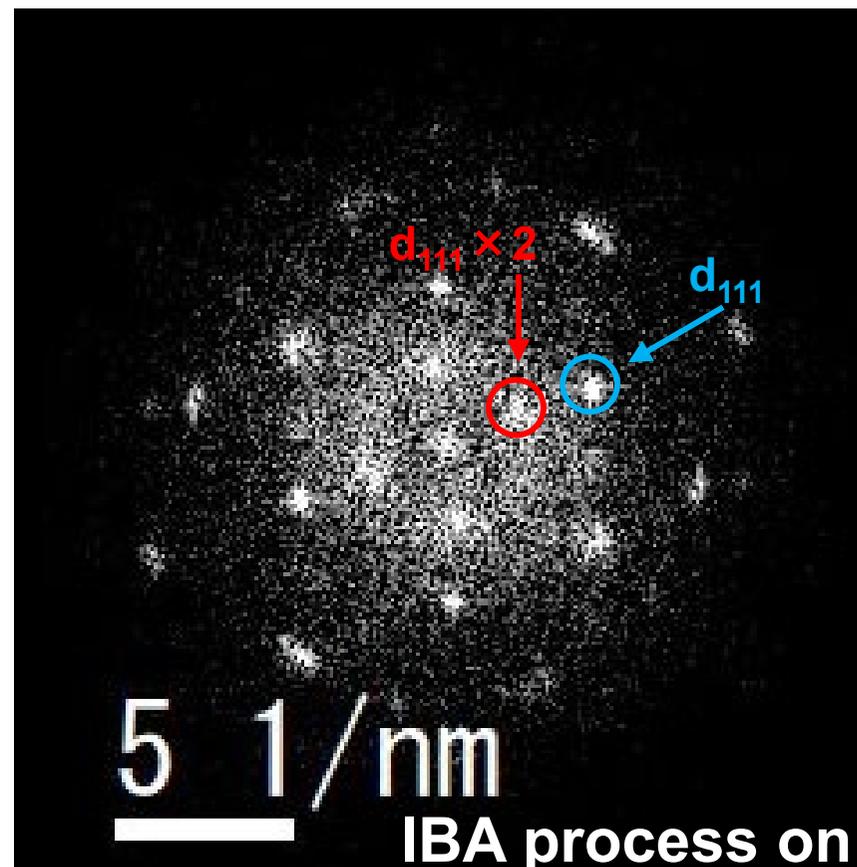
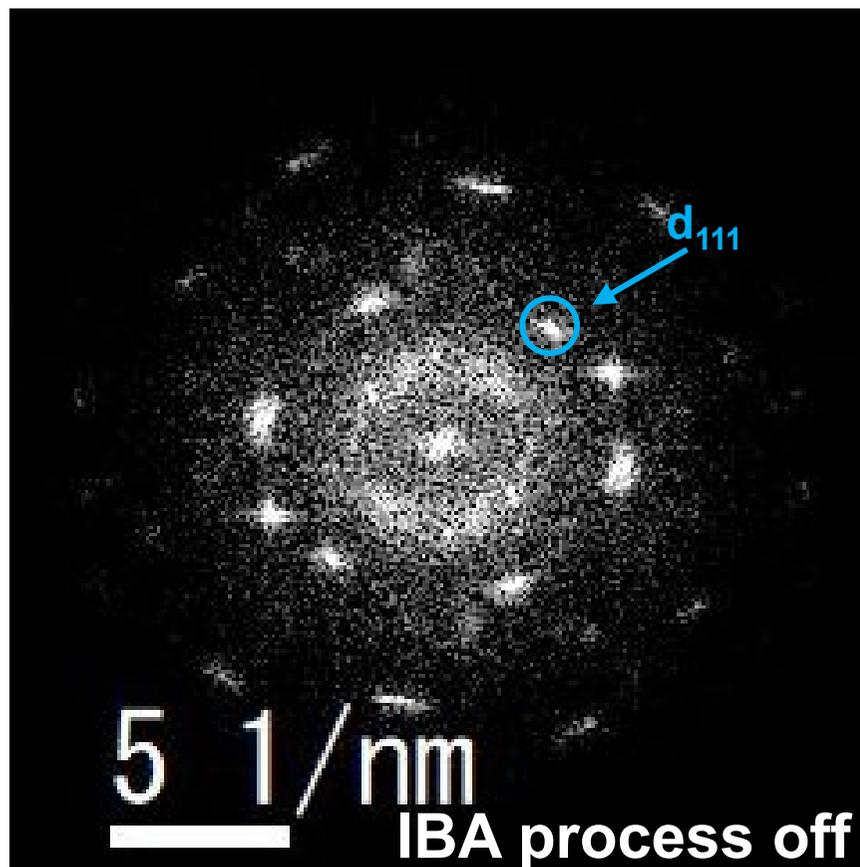


(001) 面法線方向から見た岩塩相LCOの原子配列

原子同士の重なりが多く、隙間が多い方位がイオンビーム照射方向を向いている。

⇒イオンビームによって弾き飛ばされにくい

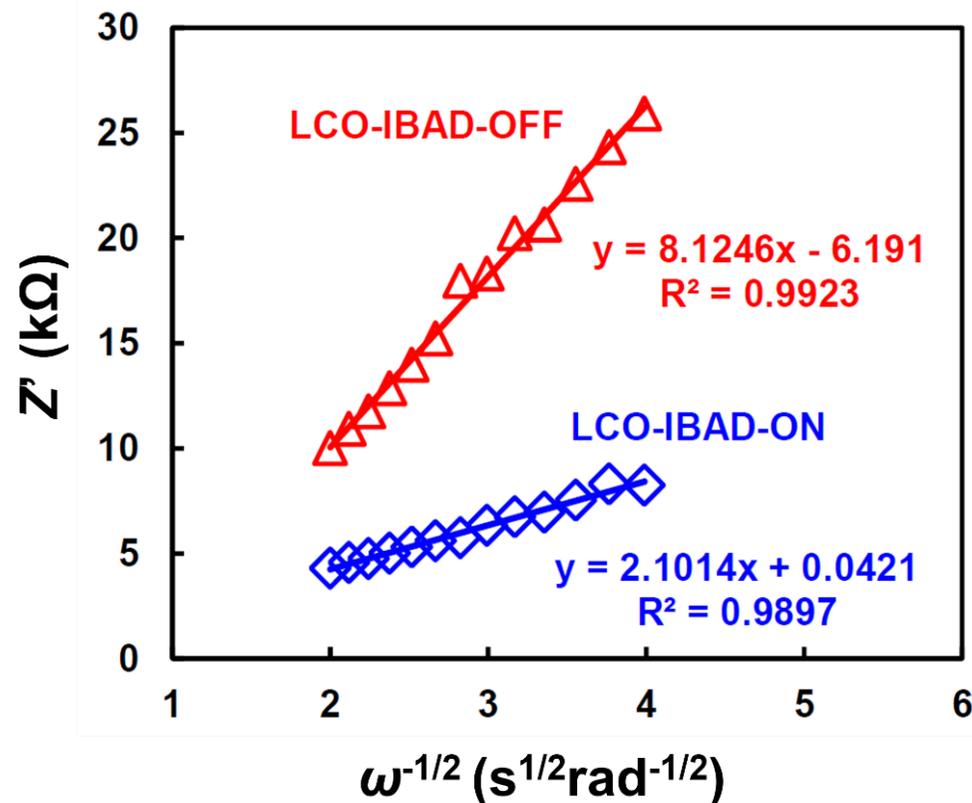
# TEM像の2次元フーリエパターン



IBADありの試料では, (111) 面の2倍周期を示す  
スポットを確認

# インピーダンス測定

IBADなしのLCO (平均膜厚:110 nm) およびIBADあり (250 V) のLCO (平均膜厚:80 nm) を正極とする半電池の電気化学インピーダンス測定を行った。



電気化学インピーダンス測定結果

Warburg impedance  $Z_w$ :

$$Z_w = (1 - j) \sigma \omega^{-1/2}$$

Warburg factors  $\sigma$

$$\sigma_{on} = 2.1 \text{ [k}\Omega \text{ s}^{-1/2}\text{]}$$

$$\sigma_{off} = 8.1 \text{ [k}\Omega \text{ s}^{-1/2}\text{]}$$

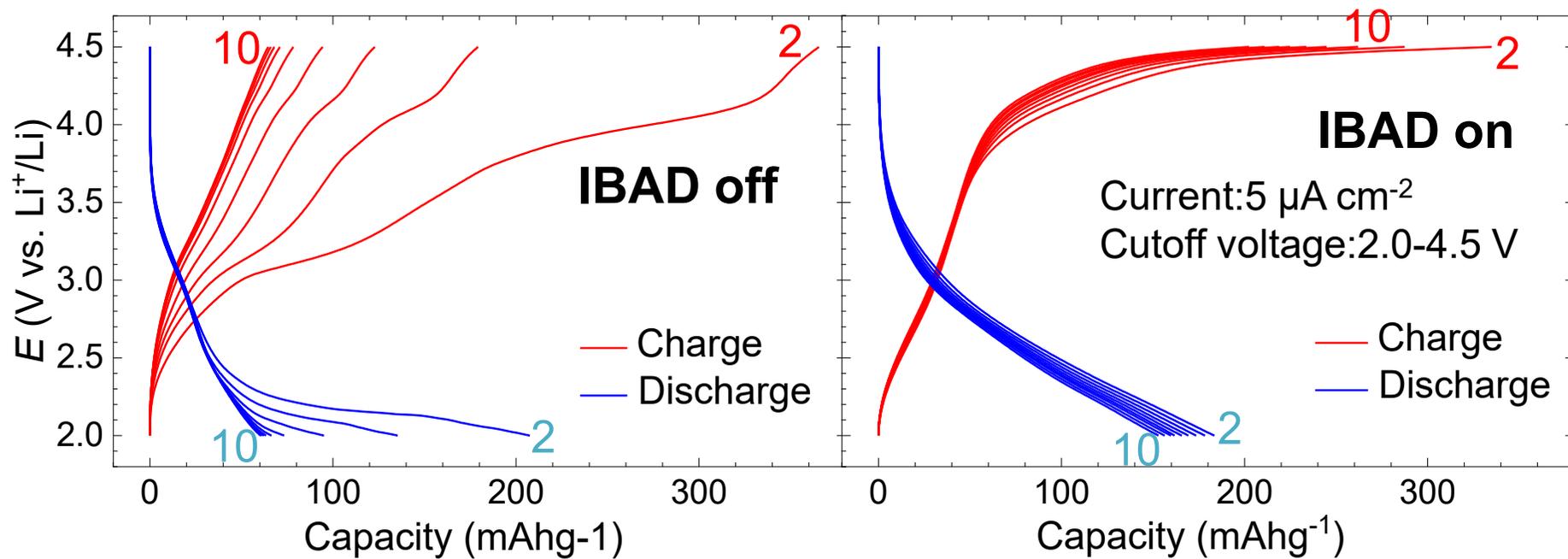
拡散係数  $D$

$$\frac{D_{on}}{D_{off}} = \frac{\sigma_{off}^2}{\sigma_{on}^2} \approx 15$$

**IBADありの試料では, 拡散係数がIBADなしの試料の約15倍**

# 充放電試験

IBADなしのLCO (平均膜厚:110 nm) およびIBADあり (250 V) のLCO (平均膜厚:80 nm)を正極とする半電池の充放電試験を行った。



Kawayama *et al.*, J. Electrochem. Soc. **17**,1 090529 (2024)

- IBAD off: 10サイクル目の容量は約60 mAhg<sup>-1</sup>.
- IBAD on: 10サイクル目の容量は約150 mAhg<sup>-1</sup>
- サイクル特性も改善

## 結果まとめ

- Liイオン電池の正極材料を室温付近で結晶化させることが可能。
- 室温成膜で、(111)面が基板に平行、イオンビーム方向に $\langle 100 \rangle$ 方向が向く、3軸配向化を確認。
- IBADによってイオンの拡散係数が増加し、電池容量が増加するなど、電気化学活性化。



本技術の適用により、様々な基板上にLiイオン電池正極材料を形成することが可能となり、フレキシブル電池、IoTチップへの集積、タンデム構造による高エネルギー密度化などが可能となる。

# 想定される用途

- 本技術の特徴である低温成長を生かすことにより、ポリマー、金属薄膜などのフレキシブルな基板へのLiイオン電池の作製が可能。
- 従来、電気化学的に不活性な材料を活性化させることができる可能性がある。
- 格子不整合な基板上に薄膜成長可能であるので、Siをはじめとした各種電子材料との集積が可能。
- また、薄膜をタンデム型に積層することにより、超高性能（高電圧）な電池の可能性

## 実用化に向けた課題

- PLDベースのIBADでは、試料の面積を大きくできないため、今後はスパッタリングなど量産に適した成膜手法で検証することが必要。
- イオンビームの加速電圧やイオンの種類など、IBADの条件の最適化が必要。
- ポリマーやSiなど様々な実用基板を用いた成膜における有効性を検証。

## 企業への期待

- 将来的に、薄膜型LIBを組み込んだウェアラブルデバイスやIoTデバイスの共同開発。
- 通信機能、デジタル回路、発電機能との集積化を行うために、システム設計やプロセス技術の支援を期待。

## 企業への貢献、PRポイント

本技術は、高い融点を持つ材料の低温結晶化、およびミスマッチの大きな基板上への配向膜の形成が可能である。LIB以外にも上記のような特徴が生かせる提案があれば、技術提供することが可能。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 正極活物質層の製造方法
- 出願番号 : 特願2021-137108
- 出願人 : 京都大学
- 発明者 : 川山巖、土井俊哉
  
- 発明の名称 : 直列積層型全固体二次電池
- 出願番号 : 特願2024-034558
- 出願人 : 京都大学
- 発明者 : 川山巖、土井俊哉

# お問い合わせ先

京都大学成長戦略本部イノベーション領域

e-mail [ip-eng@saci.kyoto-u.ac.jp](mailto:ip-eng@saci.kyoto-u.ac.jp)