

令和 3 年 8 月 9 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01727

研究課題名（和文）エピタキシャル薄膜で切り拓く錯体水素化物固体電解質を用いた全固体Li電池の世界

研究課題名（英文）A research field of all-solid-state Li batteries with complex hydride electrolytes opened by epitaxial film approach

研究代表者

大口 裕之（Oguchi, Hiroyuki）

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：40570908

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、次世代電池として期待を集める全固体電池の開発促進を目指して、電池高エネルギー密度化の切り札である金属Li負極との相性が良い電解質LiBH₄の薄膜高品質化に取り組んだ。そして、極めて平坦かつ純度の高いLiBH₄薄膜を再現性良く合成できる手法を確立した。また、LiBH₄薄膜を電解質とする全固体電池開発の準備として、LiCoO₂正極の薄膜化も実施した。さらに、LiBH₄電解質とLiCoO₂正極の安定的な接合を実現するために、電池動作に対する高い安定性が知られるLiIについての薄膜化を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、電解質と電極の接合部で起こる化学現象を、薄膜技術を使用することでこれまでより深く理解することが可能になった。また、IoT情報ネットワークの普及に必須の自立型センサの電源と期待される薄膜型全固体電池の開発へ向けて前進した。

研究成果の概要（英文）：This research tried to improve film quality of LiBH₄, which is a solid electrolyte having a good affinity with a Li metal anode. Since the Li metal anode has high Li capacity, LiBH₄ may play a key role for future development of the all-solid-state batteries. The primary achievement of this research was successful establishment of growth method of high quality LiBH₄ films with high purity and excellent flatness. In addition, this research could grow LiCoO₂ and LiI films in preparation to fabrication of the all-solid-state batteries with a LiBH₄ film as an electrolyte.

研究分野：無機化学

キーワード：薄膜 全固体電池 固体電解質 界面

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

本研究を開始した当初から全固体 Li 電池の研究開発は世界中で活発に行われていた。主要な研究テーマは、電池を構成する正極、負極、電解質それぞれの開発であった。加えて、それらの界面研究が盛んであり、リチウムの出入りが素早く、なおかつ数百回以上充放電を繰り返しても物理的、化学的に変化しない安定な界面の実現が模索されていた。そして、界面研究の有力なアプローチの一つとして、エピタキシャル薄膜技術の界面応用が行われるようになっていた[Nano Lett. 15, 1498 (2015)他多数]。

エピタキシャル薄膜を応用した界面研究とは、純度、厚み、結晶方位などを高度に制御した電池界面を作製・調査して、従来研究では追い切れなかった電池界面現象の根源的メカニズムを解明しようとするものである。ここで言う従来研究とは、粉体状の電極と電解質を混ぜ合わせる研究アプローチのことであり、そこで生じる界面は偶然の産物であった。そのため、多くの場合には大量の欠陥が生じており、また原子・分子の配列はランダムであった。さらに、容器や大気などからの不純物の混入を避け難かった。このため、界面の純度や結晶性や密着性といった電池反応に大きな影響を及ぼす性質が規定できず、電池界面現象の深い理解が困難であったのである。エピタキシャル薄膜はこの問題にたいして極めて有効な解を与える。なぜなら、薄膜技術を用いると、余分な粒子の極めて少ない高真空環境下で原子・分子を積みあげることによって、高純度かつ原子・ナノレベルで厚みが制御された材料を合成できるからである。さらに、エピタキシャル成長を利用すれば、薄膜における原子・分子の周期的配列を意図的に作り出したり組み替えたりすることが可能であるからである。

エピタキシャル薄膜を応用した研究が待たれる電池界面のひとつに、水素化物固体電解質と酸化物正極の界面がある。水素化物固体電解質 LiBH_4 は、2000 年代中盤に入って見つかった、酸化物、硫化物に次ぐ第三の固体電解質である。この物質は、120 以上で出現する六方晶構造において、固体電解質に求められる $10^{-3} \text{ s cm}^{-1}$ 以上の Li イオン伝導率を示す。また $[\text{BH}_4]^-$ 錯イオンをヨウ素イオン I^- で置換することで六方晶高速イオン伝導相を室温でも安定化できる。しかも、酸化物や硫化物固体電解質が苦手とする金属 Li 負極に対して電気化学的に安定であるため、金属 Li の持つ高容量を生かした高エネルギー密度電池の開発に適した材料である。しかし、全固体 Li 電池に一般的に用いられる酸化物電極に対しては、界面で電気化学反応を起こし、充放電のたびに電池性能を急速に劣化させることが知られている。したがって、酸化物電極と水素化物固体電解質の界面安定化が求められており、そのために、詳細な界面現象の理解が必要となっていた。

そこで申請者は、本研究開始直前に、それまで成功例が皆無であった LiBH_4 のエピタキシャル薄膜合成に挑戦し、成功していた [ACS Appl. Electron. Mater. 1, 1792 (2019).] (図 1)。

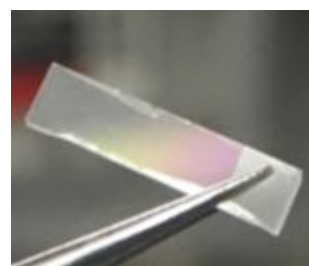


図 1 Al_2O_3 基板上に成長した LiBH_4 エピタキシャル薄膜の写真。

2. 研究の目的

本研究では、 LiBH_4 固体電解質と酸化物正極との界面に対してエピタキシャル薄膜を利用した調査を行うための研究土台構築を目指した。そしてそのために、はじめに、これまでの LiBH_4 エピタキシャル薄膜が界面調査に適するか否かを判断するために、膜質評価を行った。次に、膜質評価によって見つかった薄膜の問題点を取り除くために、膜質改善に取り組んだ。その後、界

面調査において正極材料として使用する LiCoO_2 のエピタキシャル薄膜合成に取り組んだ。最後に、 LiBH_4 と LiCoO_2 の界面での電気化学反応を抑制する界面緩衝層としての働きが期待される LiI のエピタキシャル薄膜合成に取り組んだ。

3. 研究の方法

研究項目ごとに分けて以下に研究の方法を簡潔に記す。

1. LiBH_4 膜質評価

表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)にて、 Li イオン伝導率をインピーダンス法にて、不純物混入の有無をラマン分光法にてそれぞれ評価した。なお、 LiBH_4 が極めて水分との反応性が高く大気中のわずかな水分によって一瞬で変質してしまう材料であるため、全ての評価は大気非曝露環境にて実施した。

2. LiBH_4 膜質改善

LiBH_4 薄膜はこれまで通り赤外レーザー蒸着法により合成した。そして、界面研究に適した平坦かつ純度の高い LiBH_4 エピタキシャル薄膜を得るために、原料を赤外レーザー加熱する際のレーザー照射面積を拡大した。さらに、原料に添加する赤外吸収材の量を減らした。

3. LiCoO_2 エピタキシャル薄膜合成と $\text{LiCoO}_2/\text{LiBH}_4$ 界面作製

LiCoO_2 エピタキシャル薄膜は Al_2O_3 基板上にスパッタ法により合成した。その後、 LiCoO_2 膜上に赤外レーザー蒸着法により LiBH_4 膜を成長して、 $\text{LiCoO}_2/\text{LiBH}_4$ 界面を作製した。

4. LiI エピタキシャル薄膜合成

LiI エピタキシャル薄膜は Glass 基板上に赤外レーザー蒸着法により合成した。

4. 研究成果

1. LiBH_4 膜質評価

LiBH_4 膜の膜質評価を行ったところ、電池応用にふさわしい高い Li イオン伝導率が確認された一方で、界面研究を困難にする大きな表面凹凸と不純物混入が見つかった。

図 2 には LiBH_4 膜の光学顕微鏡像 (a) および SEM 像 (b) を示す。薄膜表面を観察した顕微鏡像を見ると黒い汚れのような斑点が相当数見られた。この薄膜の断面を SEM 観察したところこの斑点が直径 5 から 20 μm 程度の半球状のドームであることが分かった。薄膜に対して顕微ラマン測定を実施したところ、ドーム部分のラマンスペクトルには、 LiBH_4 由来のピークと並んで炭素由来のピークが観察された(図 2(c))。一方、ドーム以外の部分では LiBH_4 由来のピークしか観察されなかった(図 2(d))。以上の観察結果から、原料レーザー加熱の際に、赤外吸収材である炭素とその周辺の原料が一体となった大きな塊が基板に飛来して、炭素を高濃度に含むドームを形成したことが示唆された。

炭素の混入とドーム形成による凹凸はいずれも界面研究を困難にする。なぜなら、導電性の炭素は LiBH_4 膜を電解質として使用した場合に電極間のショートを引き起こす可能性があるからである。また、ドームは平坦性を著しく悪化させるため界面の密着性を低下させる可能性

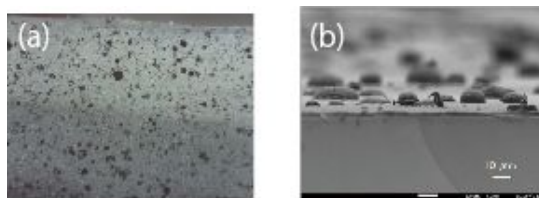


図 2 LiBH_4 エピタキシャル薄膜の(a)顕微鏡像と(b)SEM像。

が高いからである。したがって、膜質評価の結果は、精度の高い界面研究を実施するためにはLiBH₄の膜質を改善する必要があることを強く示すものであった。

2. LiBH₄膜質改善

上記の膜質評価を受けて合成条件の改良に取り組んだところ、ドームの無い平坦かつ高純度なLiBH₄膜を得られるようになった。見直した合成条件は、原料への赤外吸収材添加量と、原料を赤外レーザー加熱する際の赤外レーザー照射面積であった。

原料への赤外吸収材添加量の見直しにおいては、これまでLiBH₄に対して重量比約10wt%としていた炭素粉末を約2wt%に減少させた。

図3(a)は炭素粉末を約2wt%添加した原料を使用した際に得られた膜の顕微鏡像である。従来の膜(図2(a))と比べると明らかに黒い斑点が少なくなっており、膜表面のドーム密度が低下したことが分かった。ただし、わずかに黒い斑点が残っており、またその部分の顕微ラマンスペクトルに炭素のピークが観察されたことから、完全にドームを消し去るには至らなかったことが分かった。

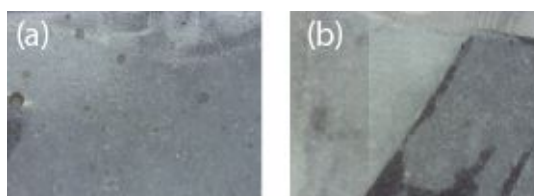


図3 (a)赤外吸収材添加量を減少させた場合と(b)レーザー照射面積を拡大させた場合のLiBH₄薄膜の顕微鏡像。

そこで次に、赤外照射面積を約1 mm²から約80 mm²に拡大して実験を行った。すると今度は、顕微鏡像に黒い斑点が全く見られなくなった(図3(b))。さらに、膜上の様々な箇所に対して顕微ラマン分光を実施しても、得られたスペクトルに現れたピークはすべてLiBH₄由来であり、炭素由来のピークは見られなかった。

以上の研究により界面研究に適した平坦かつ高純度なLiBH₄膜が得られた。

3. LiCoO₂エピタキシャル薄膜合成とLiCoO₂/LiBH₄界面作製

LiBH₄と正極材料の界面調査の準備として、Liイオン電池において最も一般的な正極材料であるLiCoO₂のエピタキシャル薄膜合成を行った。図4はスパッタ法でAl₂O₃基板上に合成したLiCoO₂薄膜のX線回折パターンである。(0003)面および(0006)面からの回折が見られており、c軸配向性のエピタキシャル薄膜の成長が示唆された。

次に、LiCoO₂/LiBH₄の電極/電解質界面を作製するために、LiCoO₂膜の上にLiBH₄膜を赤外蒸着法により堆積した。得られた試料のXRD回折パターンにはLiCoO₂とLiBH₄からの回折がどちらも確認されており、これらの材料が副反応を起こすことなく、狙い通りの電極/電解質界面が作製されたと考えられる。詳細は現在調査中である。

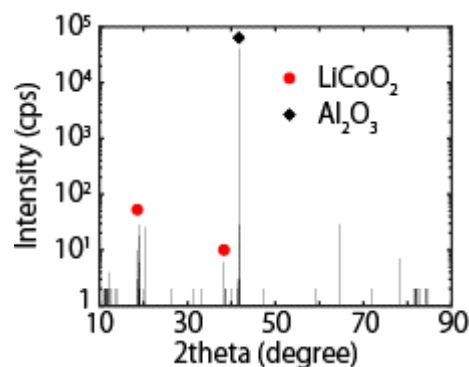


図4 Al₂O₃基板に堆積したLiCoO₂のXRDパターン。

4. LiI エピタキシャル薄膜合成

LiBH₄と正極材料の界面を電気化学的に安定化させる緩衝層として、電気化学的安定性の指標である電位窓が広いLiI膜を予定している。そこでここではLiI エピタキシャル薄膜を赤外蒸着法によりGlass基板上に合成した。図5はLiI膜のラマンスペクトルである。基板とLiI由来のピークのみが明確に表れており、LiI膜が得られたことが分かった。エピタキシャル成長を含む膜質を現在調査中である。

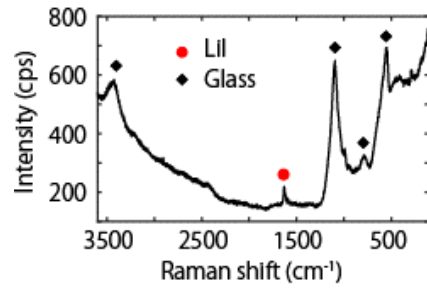


図5 Glass基板上に堆積したLiIのラマンスペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kim Sangryun, Harada Kentaro, Toyama Naoki, Oguchi Hiroyuki, Kisu Kazuaki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 43
2. 論文標題 Room temperature operation of all-solid-state battery using a closo-type complex hydride solid electrolyte and a LiCoO ₂ cathode by interfacial modification	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Energy Chemistry	6. 最初と最後の頁 47 ~ 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jechem.2019.08.007	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toyama Naoki, Kim Sangryun, Oguchi Hiroyuki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Tazawa Masaru, Nogami Genki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 38
2. 論文標題 Lithium ion conductivity of complex hydrides incorporating multiple closo-type complex anions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Energy Chemistry	6. 最初と最後の頁 84 ~ 87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jechem.2019.01.009	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kisu Kazuaki, Kim Sangryun, Oguchi Hiroyuki, Toyama Naoki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 436
2. 論文標題 Interfacial stability between LiBH ₄ -based complex hydride solid electrolytes and Li metal anode for all-solid-state Li batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 226821 ~ 226821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.226821	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Paik Biswajit, Oguchi Hiroyuki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Dorai Arunkumar, Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi, Orimo Shin-ichi	4. 巻 9
2. 論文標題 Ionic conduction in Li ₃ Na(NH ₂) ₄ : Study of the material design for the enhancement of ion conductivity in double-cation complex hydrides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 055109 ~ 055109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5093580	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kim Sangryun, Toyama Naoki, Oguchi Hiroyuki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Ikeshoji Tamio, Orimo Shin-ichi	4. 巻 30
2. 論文標題 Fast Lithium-Ion Conduction in Atom-Deficient closo-Type Complex Hydride Solid Electrolytes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 386 ~ 391
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.7b03986	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sasahara Yuki, Shimizu Ryota, Oguchi Hiroyuki, Nishio Kazunori, Ogura Shohei, Morioka Hitoshi, Orimo Shin-ichi, Fukutani Katsuyuki, Hitosugi Taro	4. 巻 9
2. 論文標題 A hysteresis loop in electrical resistance of NbH _x observed above the α transition temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 015027 ~ 015027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5066367	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kim Sangryun, Oguchi Hiroyuki, Toyama Naoki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Otomo Toshiya, Arunkumar Dorai, Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi, Orimo Shin-ichi	4. 巻 10
2. 論文標題 A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1081-1~1081-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-09061-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 大口 裕之
2. 発表標題 Synthesis and Energy-Related Function of Advanced Complex Hydrides
3. 学会等名 The 20th KIM-JIM Symposium (日本金属学会2019年秋季講演大会合同シンポジウム) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大口 裕之
2. 発表標題 錯体水素化物研究の新展開を目指した錯イオン転写法によるLiBH ₄ エピタキシャル薄膜合成
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大口 裕之
2. 発表標題 錯体水素化物初のエピタキシャル薄膜: LiBH ₄
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大口 裕之
2. 発表標題 Evolution of epitaxial film growth techniques for hydrides
3. 学会等名 The 4th Korea-Japan Joint Symposium on Hydrogen in Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------