

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04635

研究課題名（和文）前駆体からのLi電池単結晶固体電解質薄膜の設計とナノ構造解析

研究課題名（英文）Design and nanostructure analysis of precursor derived solid electrolyte thin film

研究代表者

幾原 裕美（Ikumura, Yumi）

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：80450849

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：全固体型リチウムイオン電池は、有機電解液を用いない不燃性の固体電解質を用いるため、安全性が高く、高容量化が期待されている次世代電池である。本研究では固体電解質用前駆体溶液を調製し、これを各種基板上に成膜、熱処理することで、固体電解質薄膜の結晶性を検討した。ここで、基板と膜の格子整合性と基板・膜界面での結晶の配向性について、解析を行うことで、配向膜の設計を進めた。その結果、配向性の優れた酸化物系固体電解質膜の作製に成功した。さらに、モデル単結晶固体電解質を用いて、正極配向膜を成膜し、走査透過電子顕微鏡により界面構造を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン二次電池は、高出力密度が得られることから、次世代電気自動車など大容量蓄電池デバイスとしての開発が進められている。全固体リチウムイオン電池は、有機電解液を用いない不燃性の固体電解質を用いるため、安全性が高く、積層化による高電位正極材料との複合化が可能となるため高容量化が期待されている次世代電池である。本研究は、環境安定性に優れた酸化物系固体電解質薄膜を作製にかかわる研究であり、社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：All-solid-state lithium-ion battery are expected to be high capacity and higher safety compared to conventional lithium ion secondary batteries because they use a nonflammable solid electrolyte without using an organic electrolyte. In this study, we prepared the solid electrolyte thin films using the precursor solution on various substrates and investigated the crystallinity and interface atomic structure of solid electrolyte thin films and substrate.

研究分野：無機材料

キーワード：固体電解質 リチウムイオン電池 薄膜 化学溶液法 電子顕微鏡 正極 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

全固体リチウムイオン二次電池は、有機電解液を用いない不燃性の固体電解質を用いるため、安全性が高く、積層化による高電位正極材料との複合化が可能となるため高容量化が期待されている次世代電池である。固体電解質としては、現行では、硫黄系固体電解質が高いイオン伝導率が得られることから開発が進められているが、さらに、環境安定性に優れた酸化物系固体電解質の開発が期待されている。酸化物固体電解質の課題としては、固体電解質のイオン伝導度の向上、固体電解質内部の粒界抵抗の低減、簡便な電解質形成、固体電解質と電極界面における抵抗の低減などの構造設計が課題である。また、酸化物固体電解質において、イオン伝導性は、結晶構造や、結晶方位、粒界、界面、格子欠陥など原子レベルの構造に大きく影響されるため、微構造と特性との相関を検討することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、前駆体を利用した化学溶液法により酸化物固体電解質薄膜や正極膜を作製し、薄膜内部の粒界や格子欠陥などの内部構造を原子レベルで明らかにし構造変位、欠陥構造の形成メカニズムを解明することで、高イオン伝導や低抵抗界面実現のために最適な内部構造、基板-固体電解質界面を設計する。

化学的に安定な酸化物固体電解質である $(\text{Li, La})\text{TiO}_3$ (LLTO) や $(\text{Li, La})\text{NbO}_3$ (LLNO) は、ペロブスカイト構造を有しており、Li イオンは、ab 面に優先的に Li イオンが拡散することが知られている。電極および固体電解質を積層化した場合、Li イオンの拡散を容易にするため、固体電解質の ab 面が膜面に対して傾斜した構造を設計することが必要である。そこで、酸化物固体電解質の LLTO 単結晶膜の作製を目的とし、成膜した膜の結晶構造解析、基板との界面構造解析を進めるとともに、固体電解質薄膜のイオン伝導特性と微細構造との相関性について検討する。酸化物固体電解質は、前駆体溶液法を用いて、 $(\text{Li, La})\text{TiO}_3$ (LLTO) 薄膜を種々の基板上に作製し、配向性を検討した。また、前駆体溶液法で作製した配向 LiMn_2O_4 正極膜について、有機電解液を利用した場合の充放電による正極膜内部および表面の構造変化による劣化メカニズムについて解析を行う。さらに、全固体電池化への積層化を展開する基礎技術の構築のため、固体電解質モデル基板上に、 LiMn_2O_4 正極膜を成膜し、成膜性について評価する。

3. 研究の方法

LLTO 酸化物固体電解質は、図 1 に示すように、A サイトの La の空孔の一部に Li が配位し、La が多い A2 層と、La の少ない A1 層から形成されていることから、Li イオンは、A1 層を a 面内に二次元拡散することが知られている。したがって、Li イオン伝導には、方位を制御した膜作製をする必要がある。固体電解質のイオン伝導評価は、膜の上下方向に電位をかけるため、Li イオンが拡散する ab 面が、基板面に平行にならないように設計する。そこで、モデル基板として、(0001) 面が配向した Al_2O_3 基板を選定し方位を制御した LLTO 固体電解質薄膜を作製するため、化学溶液法等を用いた合成手法を以下のように検討した。

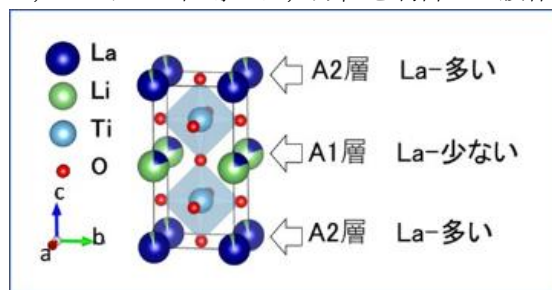


図1. LLTO固体電解質の結晶構造モデル

出発原料として、リチウム、ランタン、チタンのアルコキシドを有機溶媒にそれぞれ溶解し、窒素中において還流することで配位子交換反応を行った。得られた 3 種類の

前駆体溶液を、さらに混合、反応させることで LLTO 前駆体溶液を調製した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 単結晶基板および Pt (111) / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板上に、調製した LLTO 前駆体溶液をスピノート法により成膜し、熱処理することで結晶性を X 線回析法により確認した。

また、モデル固体電解質として、LLNO 固体電解質単結晶基板を用いて、正極-固体電解質界面の作製を試みた。

LLNO では、LLTO と同様に、ペロブスカイト型構造の La が A サイト、Nb が B サイト (図 1 の LLTO の Ti サイトにあたる) に配位しており、La は、A1 層のみ配位し、A2 サイトは空孔となっているため、Li イオンは、LaA1 層を ab 面内に二次元に移動する。

正極材料の候補材として、スピネル構造を有する LiMn_2O_4 (LMO) を選択した。任意に組成を制御できる有機前駆体溶液を用いた化学溶液法により LiMn_2O_4 膜を以下のように作製した。Li, Mn を含むアルコキシド前駆体を有機溶媒に溶解させて配位子交換反応により $[\text{Li-O-Mn}]$ 前駆体溶液を調製した。この前駆体溶液を用いて、Au / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板および LLNO 基板上にスピノート法により薄膜を成膜し、熱処理を行った。

また、原子レベルの構造解析には、収差補正器を搭載した走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) 法を用いる。界面構造については、STEM 法により微細構造を詳細に解析し、配向性を検証した。酸化物固体電解質のイオン伝導評価は、交流インピ

ードダンス法により測定する。固体電解質薄膜の微細な膜表面の電気化学測定を行うため、プロービング針を搭載したシステムを用いた。

4. 研究成果

1) LLTO 固体電解質配向膜の作製と解析

調製した LLTO 前駆体溶液を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 単結晶基板上に成膜し、700°C、800°C、830°C で熱処理した場合の XRD 測定結果を図 2 に示す。基板の Al_2O_3 (0001) 由来のピーク以外に、LLTO の (112) および (224) のピーク強度が高く、(112) 優先配向性の LLTO 膜が 700°C 以上で形成されたことが示唆された。単結晶基板上に、エピタキシャル膜や配向膜などの異相界面を形成させる場合、基板と膜のミスフィット係数 f が小さいほど、配向性に優れた膜が形成できる可能性が高い。化学溶液法で成膜した場合、ミスフィット係数が数%の場合、配向膜が形成できる可能性が高くなる。ここで、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と LLTO との整合性について検討するため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) と LLTO (112) のミスフィット係数 f ($|d_1 - d_2|/d_2$) を求めた。ここで、 d_1 は LLTO 膜の (112) の格子間隔、 d_2 は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板の (0001) の格子間隔である。理論値より求めたミスフィット係数は、3.3% と整合性は高いことから優先配向膜の形成が可能になったと考えられる。

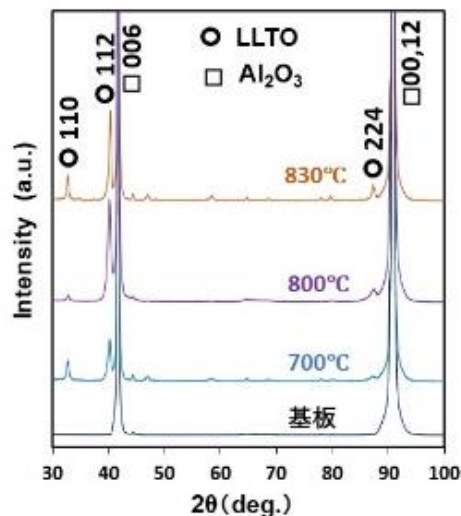


図2. LLTO固体電解質膜のXRDパターン

一方、Pt(111)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 配向基板上には、(112)面が配向した LLTO 膜の作製が可能となった。この場合の、膜と基板の格子整合性について、同様に、LLTO(112)と Pt(111)から求めたミスフィット係数 f は、1.2% と小さいことから、LLTO 配向膜が形成できたことが確認できた。熱処理温度の上昇に従って、配向度は向上し、870°C で熱処理した LLTO 膜では、Lotgering 法で求めた配向度 F は、98% であり、配向性の優れた LLTO 膜を作製することが可能となった。高角度散乱暗視野 (HAADF) -STEM 法により、LLTO/Pt 界面構造を原子レベルで解析した結果を図 3 に示す。HAADF-STEM 像では、像強度が原子番号の約 2 乗に比例するため、分子量の大きな La、Ti、Pt などの重い原子が明るく観察され、Li のような軽い原子は見えにくい。この界面の方位関係は、 $(-112)_{\text{LLTO}} // (111)_{\text{Pt}} // (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ 、 $[110]_{\text{LLTO}} // [-110]_{\text{Pt}} // [1-100]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ を有しており、LLTO 膜が原子レベルで Pt(111) 面上に周期構造を保って形成されている。図 3 (c) の LLTO のシミュレーション構造モデルを図 3 (b) の HAADF-STEM 像にプロットすると、原子構造像によく対応した。La-poor 相および La-rich 相に沿って、Li イオンは、拡散するため、Li イオンの拡散方位は、矢印で示すように Pt 基板面に対し約 56° 傾斜していることが分かる。この LLTO 膜の両端の Pt 電極にマイクロプローブを接触させてインピーダンス試験を行い、ナイキストプロットからフィッティングによるイオン伝導度の計測を行った結果、焼結体で観測されるような粒界由来の抵抗成分はなく、バルク由来の抵抗成分のみ観測された。Li イオン伝導度は室温付近において約 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ を示し、LLTO 単結晶レベルのイオン伝導度が得られた。原子レベルで配向性に優れ、イオン伝導方位に優れた LLTO 膜が形成できたため、このように高いイオン伝導度が得られたと考える。

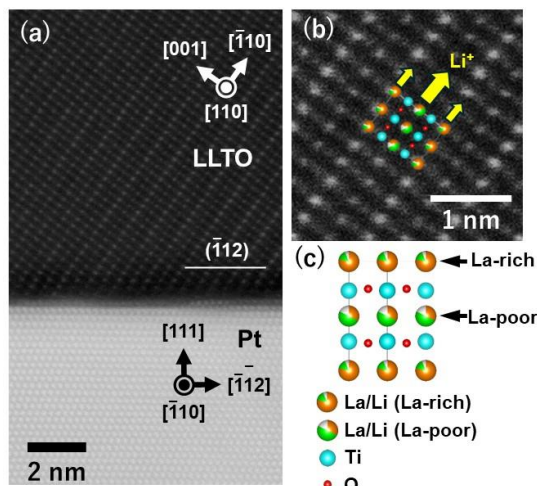


図3. (a) LLTO/Pt 界面のHAADF-STEM像および(b) LLTO層内の拡大図 (c) (b)に挿入したLLTO構造モデル

2) LiMn_2O_4 (LMO) 正極膜の充放電による構造変化

前駆体溶液法で $\text{Au}(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に作製した配向 LiMn_2O_4 正極膜について、負極をリチウムとして有機電解液を利用した場合の充放電による正極膜内部および表面の構造変化による劣化メカニズムについて STEM 法により詳細を解析した。4 回サイクル後の充電後では、酸素欠損や、Mn 欠損、および Li の脱離により、繰り返し欠陥が導入された結果、膜の最表面から約 2 nm の深さにわたってスピネル型構造から岩塩型構造の MnO に構造変化することも明らかになっている。膜最表面のこのような構造変化が、リチウムイオンの拡散を抑制するものと考え

られる．さらに繰り返し充放電を行うに従い，正極膜内に形成した(111)面に沿った積層欠陥が形成された．これらの積層欠陥を原子レベルで観察した結果，積層欠陥部分の(111)面間隔は，スピネル構造の(111)面間隔より収縮していることが確認できた．したがって，充放電の繰り返しにより形成されるこのような積層欠陥によっても，膜内でのリチウムイオンの拡散が抑制され，結果的に正極膜内でのリチウムイオン伝導の抵抗が増大したと考えられる．これら一連の結果より，充放電に伴う LiMn_2O_4 膜の容量劣化は，正極膜表面の構造変化のみならず，配向膜内部での構造変化にも起因することが明らかとなった．

3) LiMn_2O_4 (LMO)正極膜/LLNO固体電解質の作製

有機電解液を用いた場合の，半電池の評価により，充放電による有機電解液を用いた場合の正極表面や内部の劣化機構が明らかになった．そこで，電解質を固体電解質に置き換えるために，固体電解質-正極モデル界面の設計を行った．

前駆体溶液法によりLMO正極薄膜をLLNO単結晶固体電解質上に作製し，正極内部および界面構造について明らかにした．HAADF-STEM法により，固体電解質基板上に，(111)面配向したLMO正極膜が結晶成長していることが明らかになり，リチウムイオンが脱挿入しやすい方位を制御した正極膜/固体電解質の界面構造を構築した．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 1件）

1. 著者名 幾原裕美、高翔、クレイグ・フィッシャー、桑原彰秀	4. 巻 58
2. 論文標題 化学溶液法による正極膜の作製と充放電による微細構造変化	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 21-24
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Yumi H. Ikuhara, Xiang Gao, Kazuaki Kawahara, Craig A. J. Fisher, Akihito Kuwabara, Ryo Ishikawa, Hiroki Moriwake, Yuichi Ikuhara	4. 巻 14
2. 論文標題 Atomic-Level Changes during Electrochemical Cycling of Oriented LiMn2O4 Cathodic Thin Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 6507 ~ 6517
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.1c18630	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 Jinhua Hong, Shunsuke Kobayashi, Akihito Kuwabara, Yumi H. Ikuhara, Yasuyuki Fujiwara, Yuichi Ikuhara	4. 巻 26
2. 論文標題 Defect Engineering and Anisotropic Modulation of Ionic Transport in Perovskite Solid Electrolyte Li _x La _(1-x) NbO ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 3559
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/molecules26123559	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11件（うち招待講演 4件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Yumi H. Ikuhara, Shunsuke Kobayashi, Xiaobing Hu, Craig A. J. Fisher, Akihito Kuwabara, Hiroki Moriwake, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Cathodic thin films on solid electrolyte (Li,La)NbO ₃ prepared by chemical solution deposition
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 幾原裕美、高翔、クレグ フィッシャー、桑原彰秀、森分博紀、川原一晃、石川亮、幾原雄一
2. 発表標題 充放電によるLiMn2O4正極膜内のナノ構造変化
3. 学会等名 セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 幾原裕美, 小林俊介, 桑原彰秀, 幾原雄一
2. 発表標題 化学溶液法による (Li,La)NbO3固体電解質上Li(Ni,Mn)2O4配向正極膜の作製
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 幾原裕美
2. 発表標題 (La,Li)NbO3固体電解質単結晶のナノ構造とイオン伝導特性との相関性
3. 学会等名 日本結晶成長学会バルク成長分科会第113回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 幾原裕美, 小林俊介, 桑原彰秀, 幾原雄一
2. 発表標題 リチウム二次電池の正極膜-固体電解質のナノ構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第79回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yumi H. Ikuhara, Shunsuke Kobayashi, Akihide Kuwabara, and Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Modulation and Interface Structures of LLN ₂ O Related Lithium Ion Battery Crystals
3. 学会等名 IAMNano2023 (International workshop on Advances and In-situ Microscopies of Functional Nanomaterials and Devices) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 幾原裕美, 小林俊介, 仲山啓, 桑原彰秀, 幾原雄一
2. 発表標題 全固体電池用正極膜-固体電解質の作製とナノ構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yumi H. Ikuhara, Shunsuke Kobayashi, Kei Nakayama, Craig Fisher, Akihide Kuwabara, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Processing and characterization of epitaxial cathode-electrolyte interfaces in all-solid-state thin-film lithium-ion batteries
3. 学会等名 Materials Science & Technology23 (MS&T23) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yumi H. Ikuhara
2. 発表標題 Nanostructural changes of the cathodic thin film for lithium ion batteries by electrochemical cycling
3. 学会等名 International Symposium on Electron Microscopy & Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yumi H. Ikuhara
2. 発表標題 Fabrication and characterization of cathode-electrolyte interfaces in all-solid-state thin-film lithium-ion batteries
3. 学会等名 The 15th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM15) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yumi H. Ikuhara
2. 発表標題 Nanostructural changes of the cathodic thin film for lithium ion batteries by electrochemical cycling
3. 学会等名 The Advanced Electron Microscopy for Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Weilie Zhou, Y.H. Ikuhara, Zhi Zheng, K. Wang, B. Cao, J. Chen	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 45
3. 書名 Modeling, Characterization, and Production of Nanomaterials, Transmission electron microscopy (TEM) studies of functional nanomaterials	

〔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