

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14470

研究課題名（和文）積層薄膜を用いた接合界面における分解反応の解明と保護層導入効果の検証

研究課題名（英文）Investigation of degradation reactions at the interface between cathode and anode thin films

研究代表者

安原 颯 (Yasuhara, Sou)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20880032

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、同一基板上にエピタキシャル成長可能な2種類の電極活物質を用いて交互積層膜を作製し、接合界面での分解により生じる分解生成物の可視化を行った。LiCoO₂とNb₂O₅の交互積層膜をSrTiO₃基板上に堆積させた試料を作製し、その結晶構造評価を行った。その結果、分解生成物としてLiNbO₃が析出することを確かめた。また、界面保護層材料として -LiAlO₂に注目し、 -LiAlO₂エピタキシャル薄膜の作製に挑戦した。熔融ターゲットを用いることで、エピタキシャル薄膜が作製できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、LiCoO₂とNb₂O₅の交互積層膜を作製し、接合界面における分解生成物の評価を行った。単結晶薄膜の交互積層膜を作製することで、界面極近傍のみに生成する分解生成物についてX線回折にて評価可能とした。単結晶薄膜の交互積層により、接合界面での分解生成物の可視化を可能にするアプローチは広く応用可能であり、特に接合界面の安定性が重要となる固体電解質開発の分野に有用であることが示唆される。また、全固体電池開発に向け、界面保護層材料としての -LiAlO₂の検討も行き、エピタキシャル薄膜作製手法を確立した。

研究成果の概要（英文）：In this study, a decomposition product at the interface between cathode and anode layers was evaluated by preparing an alternatively stacking thin films composed of two kinds of electrode materials which can epitaxially grow on the same substrate. We prepared LiCoO₂/Nb₂O₅ thin films deposited on SrTiO₃ substrate and evaluated the crystal structure. The decomposition product in LiCoO₂/Nb₂O₅ epitaxial thin films was estimated as LiNbO₃. In addition, we focused on -LiAlO₂ as an interfacial protective layer. We tried to grow an epitaxial thin film of -LiAlO₂ by using a melted target.

研究分野：無機機能性材料

キーワード：リチウムイオン二次電池 全固体電池 エピタキシャル薄膜 接合界面

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高い安全性と優れた充放電特性を兼ね備えた次世代二次電池として、電極と電解質が全て酸化物から構成される全固体リチウムイオン二次電池の実現が切望されている。課題は電極-固体電解質界面にあり、早急に接合界面について実験的に評価する手法の構築が必須である。申請者は薄膜作製での経験と固相反応における知見を組み合わせることにより、“接合界面での現象理解”を達成できる研究を考案した。本研究では、同一基板上にエピタキシャル成長可能な2種類の電極活物質を用いて交互積層膜を作製し、接合界面での分解により生じる分解生成物の可視化を行った。また、界面保護層材料として α -LiAlO₂ に注目し、 α -LiAlO₂ エピタキシャル薄膜の作製に挑戦した。

2. 研究の目的

酸化物のみから構成される全固体リチウムイオン二次電池の実現のために、「1. 接合界面の評価手法を確立し、界面にて生じる現象の理解」および、「2. 電極-電解質界面の安定化に向けた界面保護層の探索」を実現する必要がある。前者の目的を達成するために、反応性が高いと予想される電極活物質同士のエピタキシャル薄膜の交互積層膜を作製して、接合界面での反応によって生じる分解生成物の可視化を行う。後者の目的を達成するために、界面保護層材料として α -LiAlO₂ に注目した。この材料は、電位窓が広い物質として知られている保護層材料として有望な物質である。第一原理計算と実験を組み合わせる手法により、 α -LiAlO₂ の物性調査を行う。

3. 研究の方法

接合界面にて生成する分解生成物は界面極近傍にだけ形成することが知られており、検出が非常に難しい。分解生成物を評価するためには、分解生成物の体積を増やすアプローチが有効である。そこで、交互積層膜を作製することで接合界面の数を増やし、形成しうる分解生成物の体積を増やすアプローチを採用した。また、分解生成物が出現するのは数ナノメートルの領域だと予想されるため、X線回折により活物質層や分解生成物を評価するためには単結晶の利用が好ましい。そのため、単結晶エピタキシャル薄膜を利用した。同一基板上にエピタキシャル成長可能な2種類の活物質を選定し、パルスレーザー堆積法を用いて任意の膜厚にて交互積層させた薄膜試料を作製し、作製後薄膜の結晶構造評価を行った。

界面保護層材料として、本研究では α -LiAlO₂ に注目した。この物質は、代表的な正極活物質 LiCoO₂ と同様の層状岩塩型構造を有する物質である。電位窓も広く界面保護層材料として有望な材料ではあるが、高温にて不可逆的な相転移を示すために物性評価が難しい。そこで、本研究では計算によるアプローチと、パルスレーザー堆積法を用いたエピタキシャル薄膜作製に挑戦した。

4. 研究成果

接合界面にて生じる現象を理解するため、正極活物質材料 LiCoO₂ と負極活物質材料 Nb₂O₅ を用いて交互積層した薄膜を作製した。作製した薄膜の模式図と X線回折測定結果を図1に示す。

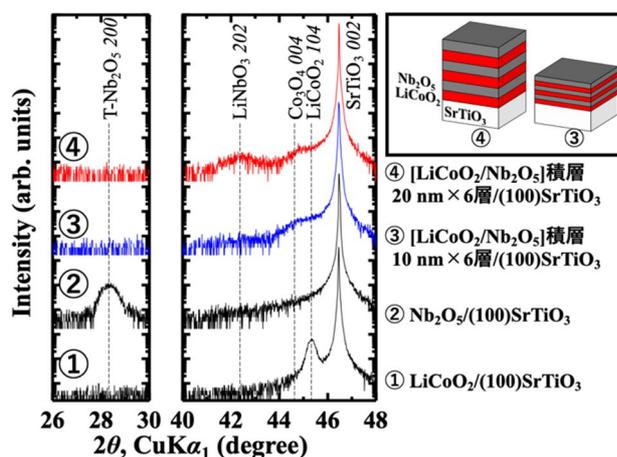


図1 LiCoO₂ と Nb₂O₅ を交互積層させた薄膜の X線回折測定結果. 交互積層させた薄膜において LiCoO₂ および Nb₂O₅ 由来のピーク強度が減少し、LiNbO₃ 由来するピークが新たに観察される。

SrTiO₃(100)基板上に堆積させた LiCoO₂ および Nb₂O₅ の単層薄膜では、104 LiCoO₂ と 200 T-Nb₂O₅ 由来のピークが検出された。これら薄膜を作製した条件を用いて、LiCoO₂ と Nb₂O₅ を交互積層した薄膜を作製した。LiCoO₂ と Nb₂O₅ を 5 nm ずつ 6 層積層した薄膜と 10 nm ずつ 6 層積層した薄膜の X 線回折の結果より 200 T-Nb₂O₅ 由来のピークが消失していることがわかる。また、104 LiCoO₂ 由来のピーク強度も減少しており、接合界面にて分解反応が生じていることが示唆される。さらに、LiNbO₃ に由来するピークが新たに観察された。この結果から、LiCoO₂-Nb₂O₅ 接合界面での分解生成物として LiNbO₃ の存在が示唆された。104 LiCoO₂ ピークの低角側に Co₃O₄ に由来するピークも検出されており、接合界面において LiCoO₂ から Li イオンが拡散し、Nb₂O₅ 層内にて LiNbO₃ が生成する可能性が示された。

界面保護層材料として α -LiAlO₂ に注目した。まず、 α -LiAlO₂ について第一原理計算を用いて Li イオンの拡散時の障壁高さを算出した。結晶構造内に Li 欠陥を 1 つ導入し、隣接する Li イオンが移動する際の障壁高さを図 2 に示す。移動経路途中で拡散のボトルネックとなるエネルギーが高い状態が存在し、その障壁高さは 0.737 eV であった。この α -LiAlO₂ について応力を加えた系についても計算し、応力印加によって拡散におけるエネルギー障壁高さを減少できる可能性が示された。

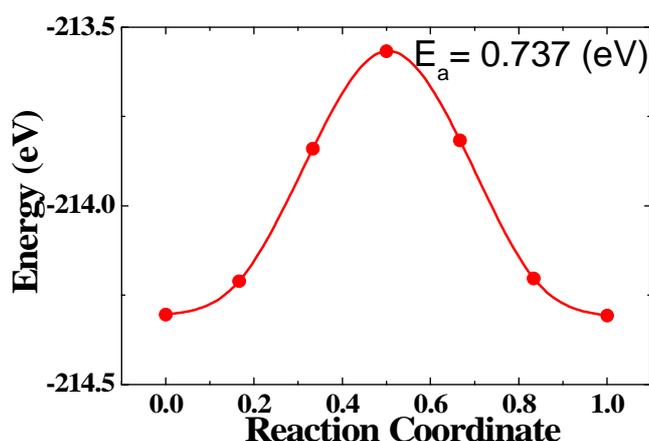


図 2 第一原理計算により求めた α -LiAlO₂ 中を Li イオンが拡散する際のエネルギー障壁高さ

実験的に α -LiAlO₂ の評価を行うために、 α -LiAlO₂ のエピタキシャル薄膜作製条件を検討した。 α -LiAlO₂ は高温で不可逆的な相転移を生じるために、セラミックス試料の作製が難しい。そこで、パルスレーザー堆積法を用いてエピタキシャル薄膜を作製することで、 α -LiAlO₂ の薄膜を得ることにした。パルスレーザー堆積法では、ターゲットの組成を維持したまま薄膜作製が可能という特徴を有する。さらに、適切な成膜条件の選定により、ターゲットとは別の結晶相を出現させることも可能となる。本研究では、リチウム過剰組成の Li_{1.5}AlO₂ を用いてパルスレーザー堆積法のターゲットを合成した。焼成の条件は 800 度 2 時間とした。この焼結体ターゲットを用い、様々な成膜条件を変更して薄膜作製を行ったが α -LiAlO₂ に由来する結晶相は確認できなかった。そこで、ターゲットの作製条件を変更し、熔融ターゲットを利用することにした。アルミナるつぼ中に混合粉末を導入し、1100 度 10 時間の条件で焼成し、るつぼ底部に残存した熔融液が固化したものを加工してターゲットとした。焼結体および熔融ターゲットの電子線顕微鏡観察像を図 3 に示す。焼結体ターゲットよりも熔融ターゲットの方が高密度であることが観察される。こ

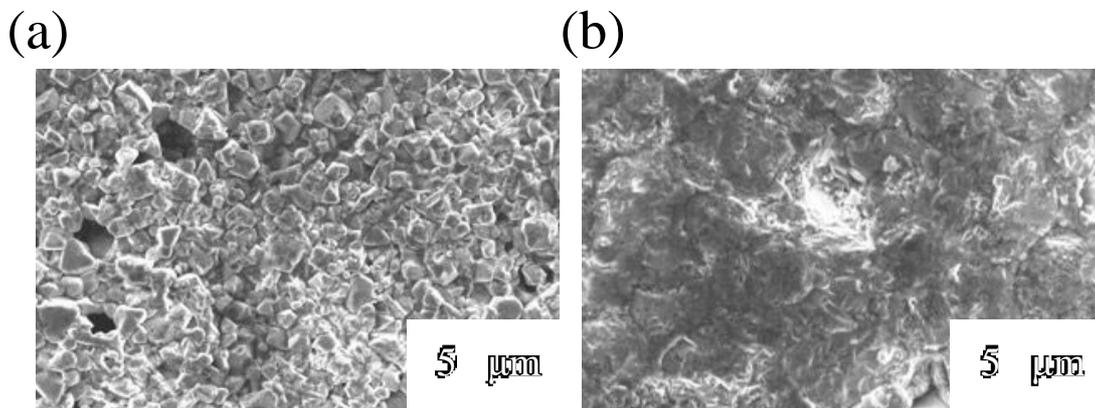


図 3 LiAlO₂ の(a)焼結体および(b)熔融ターゲットの電子線顕微鏡観察像。焼結体よりも熔融ターゲットの方が高密度であることが観察される。

の溶融ターゲットを用いて作製した薄膜の X 線回折測定結果を図 4 に示す。焼結体ターゲットを用いていた場合には検出できなかった α -LiAlO₂ に由来する 45.5 度付近のピークが、溶融ターゲットを用いた場合には観察できた。この結果より、 α -LiAlO₂ 薄膜の作製には溶融ターゲットの利用が重要だということが示された。今後の研究にて、溶融ターゲットを用いるアプローチにより α -LiAlO₂ 薄膜を作製し、その物性評価や界面保護層としての検証を進める予定である。

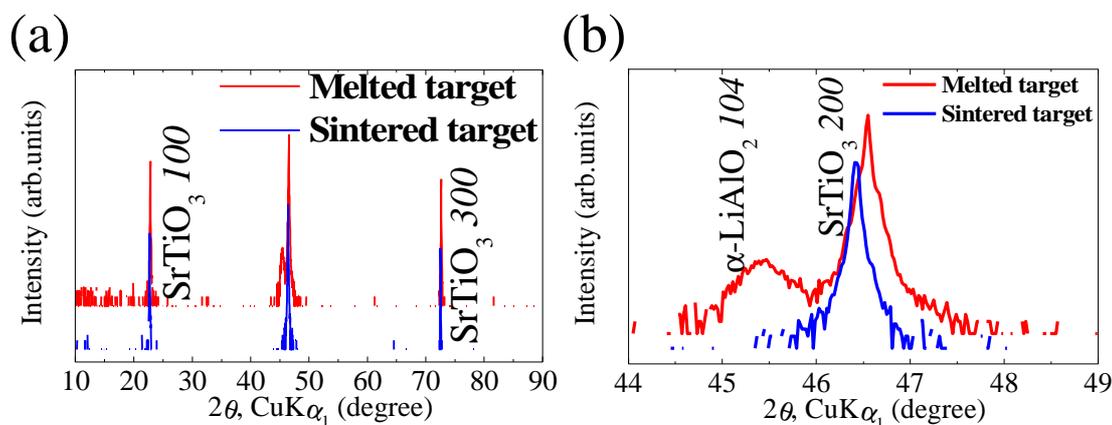


図 4 (a)焼結体ターゲットおよび溶融ターゲットを用いて作製した薄膜の面直 X 線回折測定結果. (b) 200 SrTiO₃ 周りを拡大した図.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Tomiyama Naohiro, Yasuhara Sou, Tsurumi Takaaki, Hoshina Takuya	4. 巻 130
2. 論文標題 Conductivity of Li-ion with a corundum-related structure in a LiNbO ₃ -Al ₂ O ₃ system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 448 ~ 451
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.21182	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6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 安原 颯, 中川 絢人, 白石 貴久, 安井 伸太郎, 舟窪 浩, 伊藤 満, 保科 拓也, 鶴見 敬章
2. 発表標題 ウルツァイト型 Li(Ga, Sc)O ₂ 薄膜の強誘電性
3. 学会等名 FMA39
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Yasuhara, A. Nakagawa, T. Shiraishi, S. Yasui, H. Funakubo, M. Itoh, T. Hoshina, T. Tsurumi
2. 発表標題 Ferroelectricity in Sc doped LiGaO ₂ epitaxial thin films
3. 学会等名 ICYRAM (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安原 颯・中川 絢人・白石 貴久・安井 伸太郎・舟窪 浩・伊藤 満・保科 拓也・鶴見 敬章
2. 発表標題 Sc 置換した LiGaO ₂ の強誘電性評価
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 安原 颯、富山 尚大、本多 威一郎、保科 拓也、鶴見 敬章
2. 発表標題 負極 T-Nb2O5 薄膜の充放電評価と積層界面構造の作製
3. 学会等名 強制的秩序とその操作に関わる 第15回 夏の学校
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Yasuhara, T. Hoshina, T. Tsurumi
2. 発表標題 Annealing Effectss in BaTiO3/Ca(Mn,Nb)O3/SrTiO3 Epitaxial Thin Films
3. 学会等名 2022 US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安原 颯、保科 拓也、鶴見 敬章
2. 発表標題 高温熱処理後のBaTiO3/Ca(Mn, Nb)O3エピタキシャル薄膜の強誘電性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2022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
---------	---------