

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390058

研究課題名(和文) 全固体電池の出力特性向上に向けた正極材料表面修飾と電子線ナノ構造解析

研究課題名(英文) Structural characterization of coating films for cathode materials in all-solid-state batteries

研究代表者

内藤 宗幸 (Naito, Muneyuki)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：10397721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：次世代電池としての利用が期待される全固体電池の特性向上を目的として、金属酸化物薄膜などによる正極材料の表面修飾が提案されている。正極材料表面のナノ組織が電気化学特性に与える影響を明らかにするためにはその詳細な構造情報の取得が必要不可欠である。本研究では、電子線イメージングと電子回折強度の定量解析を併用したナノ構造解析技術を用いて、正極材料表面への被覆材としての利用が期待されるLi-Ti-P-O系アモルファス薄膜のナノ構造ならびに熱的安定性について調べた。その結果、熱処理に伴い、中範囲規則領域の発達に起因する局所構造変化が生じることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Surface modification of cathode materials, such as surface coating with metal oxide thin films, is one of the promising methods to improve the performance of all-solid-state batteries. In order to understand the effects of the modification on electrochemical property, it is of importance to obtain detailed structural information in the modified region at the atomic scale. In the present study, we investigated the microstructures and thermal stability of Li-Ti-P-O amorphous thin films by transmission electron microscopy in combination with nanobeam electron diffraction. As a result, we found the thermally induced structural change related to the development of medium range order in the amorphous thin films.

研究分野：材料工学

キーワード：電子線構造解析 アモルファス 薄膜

1. 研究開始当初の背景

途上国の経済成長と人口増加に伴うエネルギー消費量の増大などにより、化石燃料の枯渇が深刻化する中、他の先進国に比べてエネルギー自給率が極端に低い我が国では、安定供給可能な新エネルギーの探索が急務となっている。一方で、エネルギーの有効活用の観点から、生成されたエネルギーの輸送・貯蔵に関する技術開発も必要不可欠である。エネルギー貯蔵に関する分野では、革新型蓄電池と呼ばれる次世代蓄電池の実用化に向けた取り組みが精力的に行われている。中でも充電と放電を繰り返し行うことができるリチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度といった優れた電気化学特性を示すことから、家庭用蓄電池やハイブリッド車などのエコカーの駆動電源としての利用が期待されている。しかし、従来型のリチウムイオン二次電池は可燃性の有機化合物を電解質に用いており、大型化に伴い発火や爆発といったリスクが大幅に増大する。その解決策として、電池の要素材料である正極、負極、電解質がすべて不燃性の無機固体材料で構成される全固体リチウム二次電池に大きな期待が寄せられている。

全固体リチウム電池の実用化を達成するためには、様々な技術的問題をクリアする必要があるが、特に重要な課題となるのは、(1)電極材料、固体電解質などの材料開発(2)良好な電極 - 固体電解質界面の形成である。(1)については、高いイオン伝導率を有する固体電解質の開発が急務であり、国内外で広範な材料探索が進められているが、室温において有機電解液に匹敵する極めて高いイオン伝導率を示す $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶や、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスなどが見出されている。一方、(2)については、良質な固体電解質の優れた特性を最大限に引き出すために、電極反応が進行する電極と固体電解質の接触面積を増大させるなど、効率的なりチウムイオン伝導を可能にする電極 - 固体電解質界面構造の形成が必要とされる。

電極 - 固体電解質界面に関連する重大な問題点の一つとして、電極 - 電解質間における高い電荷移動抵抗のため、電池の出力特性が低下することが挙げられる。これまでに電荷移動抵抗の発生メカニズムの解明やその抑制を目的として多くの研究がなされており、正極 - 電解質界面では充放電に伴い、正極、電解質の構成元素が相互拡散し、高抵抗層が形成されることなどが報告されている。また、正極と電解質の電気化学ポテンシャルの違いに起因する空間電荷層の形成も指摘されている。このような電荷移動抵抗は、正極材料表面に金属酸化物のアモルファス薄膜を緩衝層として被覆することで、劇的に減少することが報告されている。しかし、このような正極材料の表面修飾による機能発現機構については必ずしも明確にされてい

ないが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、次世代蓄電池として期待される全固体リチウム二次電池の正極材料表面に、被覆材として金属酸化物アモルファス薄膜を形成させ、透過電子顕微鏡法を利用した電子線構造解析により、アモルファス薄膜のナノ構造を原子レベルで明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

ディップコーティング法により熱酸化 Si 基板上に Li-Ti-P-O アモルファス薄膜を作製した。前駆体溶液に浸した熱酸化 Si 基板を乾燥後、大気中において 300°C 、 350°C 、 750°C で 15 分間熱処理した。熱処理を行った試料にトライポッドポリッシング法による機械研磨を施した後、イオンミリング法で薄片化し、透過電子顕微鏡法による断面観察用試料とした。試料の形態評価および電子回折実験には JEOL JEM-2100 透過電子顕微鏡を用いた。また、電子回折実験には冷却ホルダーを使用し、回折図形の記録にはイメージングプレートを用いた。試料の組成は電子顕微鏡内でエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により評価した。

4. 研究成果

図 1 は 300°C 、15 分間熱処理を行った試料の断面明視野像である。熱酸化 Si 膜上に膜厚約 300 nm の連続膜が形成されている。図中に示されているように、薄膜から得られた電子回折図形はハローパターンを呈しており、薄膜はアモルファス相を形成していることが確認された。また、EDS による組成分析の結果、アモルファス薄膜の組成は原子比で $\text{Ti} : \text{P} : \text{O} = 7 : 15 : 78$ であり、NASICON 型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) と比較的近い組成のアモルファス薄膜を得た。

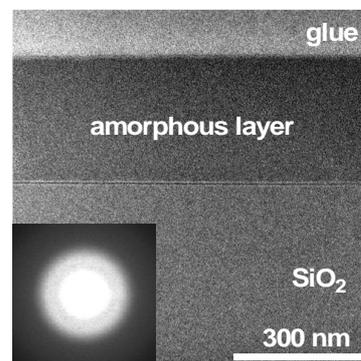


図 1 . 300°C 熱処理試料の断面明視野像と薄膜から得られた電子回折図形。

得られたアモルファス薄膜の熱的安定性について調べた所、350 熱処理試料では薄膜はアモルファス構造を維持していることが確認された。一方、図 2 に示すように、750 熱処理試料においては、薄膜は完全に結晶化しており、熱酸化 Si 膜上で粒子状の結晶を形成していた。

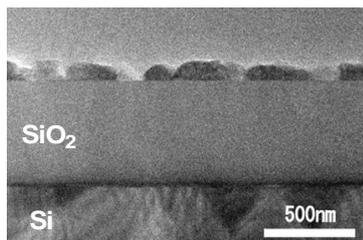


図 2 . 750 熱処理試料の断面明視野像。

生成した結晶の結晶構造については X 線回折法により調べた。図 3 は 750 熱処理試料から得られた X 線回折プロファイルである。面間隔 4.26、3.63 Å に対応する 20.8° 及び 24.5° 付近のピークをはじめ、観察されたピークは LTP からの回折線と良い対応を示し、750 での熱処理によりアモルファス薄膜は、NASICON 型 LTP 結晶相へと相転移したことが確認された。

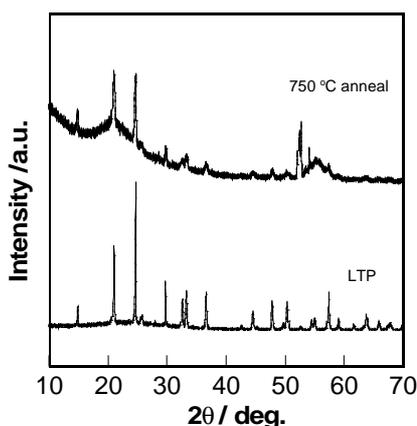


図 3 . 750 熱処理試料から得られた X 線回折プロファイル。

熱処理に伴うアモルファス薄膜の構造変化について詳細な情報を得るため、電子線定量評価に基づく電子線動径分布解析を行った。本研究で用いたアモルファス薄膜は電子線照射により導入されるダメージのため膜破壊を生じることが明らかになったため、液体窒素冷却ホルダーを用いて試料を -160 °C 以下に冷却し、ビーム径が 50 nm 以下の電子ビームを低輝度で照射することによりダメージ低減を図り、電子回折強度プロファイルを得た。

図 4 (a) は、300 および 350 で熱処理

を施したアモルファス薄膜から得られた還元干渉関数である。記録媒体にイメージングプレートを用いることで、散乱ベクトル Q に対して $Q = 250 \text{ nm}^{-1}$ 付近の高散乱角側まで散乱振幅を観測することが可能となり、高精度の 2 体分布関数を取得することが可能となった。図 4 (b) は還元干渉関数をフーリエ変換することで算出された 2 体分布関数である。熱処理に伴い、最隣接原子間距離に対応する第 1 ピークの位置が $r = 0.162 \text{ nm}$ から $r = 0.150 \text{ nm}$ へと減少し、第 2 隣接距離についても $r = 0.200 \text{ nm}$ から $r = 0.190 \text{ nm}$ へと変化することが明らかとなった。これらの値は LTP 結晶における P-O 原子間距離 (0.152 nm) および Ti-O 原子間距離 (0.192 nm) と良い対応を示した。さらに、アモルファス薄膜の数密度は $0.060 \text{ atoms \AA}^{-3}$ から $0.074 \text{ atoms \AA}^{-3}$ へと上昇し、LTP 結晶の数密度 ($0.080 \text{ atoms \AA}^{-3}$) と近い値となり、アモルファス薄膜中で LTP 結晶に由来する中範囲規則領域の成長を示唆する結果を得た。

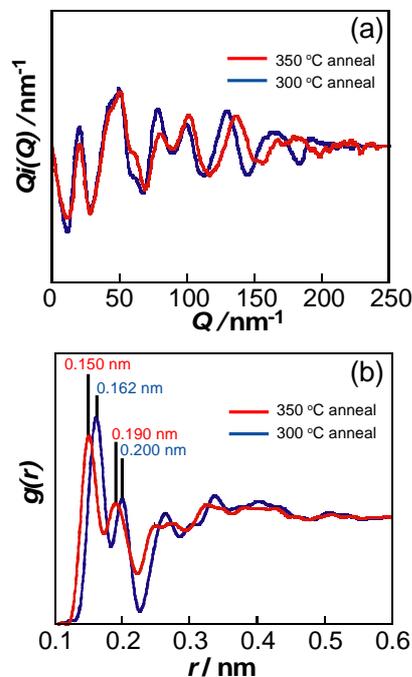


図 4 . 電子線動径分布解析の結果。300 および 350 熱処理試料より得られた (a) 還元干渉関数と (b) 2 体分布関数。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

Synthesis of Metal Nanoparticles and Patterning in Polymeric Films Induced by Electron Nanobeam

Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi

Tagawa, Muneyuki Naito, Jean-Lous Marignier, Mehran Mostafavi, Jacqueline Belloni
J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 5335-5340, 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12543

Pulsed laser irradiation-induced microstructures in the Mn ion implanted Si
Muneyuki Naito, Ryo Yamada, Nobuya Machida, Yusuke Koshiba, Akira Sugimura, Tamao Aoki, Ikuro Umezu
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2015, 365, 110-113, 査読有

Hyperdoping of silicon with deep-level impurities by pulsed YAG laser melting
Ikuro Umezu, Muneyuki Naito, Daisuke Kawabe, Yusuke Koshiba, Katsuki Nagao, Akira Sugimura, Tamao Aoki, Mitsuru Inada, Tadashi Saitoh, Atsushi Kohno
Appl. Phys. A, 2014, 117, 155-159, 査読有

A new lithium-ion conducting glass ceramic in the composition of $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)
Yuji Ooura, Nobuya Machida, Takahiro Uehara, Shunji Kinoshita, Muneyuki Naito, Toshihiko Shigematsu, Shigeo Kondo
Solid State Ionics, 2014, 256, 97-102, 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

Mg イオン注入 Si における準安定相形成
小林 勇輝, 内藤 宗幸, C. Bachelet, J. Bourcois
日本顕微鏡学会第 60 回記念シンポジウム(平成 29 年 12 月 1~2 日、ニューウェルシティ宮崎)

透過電子顕微鏡法による Mg イオン注入 Si の局所構造解析
小林 勇輝, 内藤 宗幸, C. Bachelet, J. Bourcois
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(平成 29 年 9 月 5~8 日、福岡国際会議場・福岡国際センター・福岡サンパレスホテル)

Mg イオン注入 Si におけるシリサイドナノ結晶の形成
小林 勇輝, 内藤 宗幸, C. Bachelet, J. Bourcois
第 64 回応用物理学会春季学術講演会(平成 29 年 3 月 14 日~17 日、パシフィコ横浜)

硫黄を過飽和ドーブした Si 単結晶の赤外吸収と光電気伝導利得
早瀬 弘基, 長尾 克紀, 中井 達也, 細見 勇登, 内藤 宗幸, 青木 珠緒, 梅津 郁朗
第 64 回応用物理学会春季学術講演会(平成 29 年 3 月 14 日~17 日、パシフィコ横浜)

Local structure and thermally induced structural evolution in amorphous Nb-Si thin layers

M. Naito, Y. Kobayashi, M. Ishimaru, L. Bergé, L. Dumoulin, C. A. Marrache-Kikuchi
2016 International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM 2016)(平成 28 年 7 月 10~15 日、フランス)

熱電変換材料 Mg_2Si におけるドーパントの占有位置決定
小林 勇輝, 内藤 宗幸, 町田 信也, 西尾 圭史
日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会(平成 27 年 5 月 13~15 日、国立京都国際会館)

硫黄を過飽和ドーブした Si 単結晶の中赤外光吸収スペクトルの結晶構造依存性
中井 達也, 内藤 宗幸, 小林 勇輝, 長尾 克紀, 青木 珠緒, 杉村 陽, 梅津 郁朗
第 62 回応用物理学会春季学術講演会(平成 27 年 3 月 11 日~14 日、東海大学湘南キャンパス)

Pulsed laser irradiation-induced microstructures in the Mn ion implanted Si
M. Naito, R. Yamada, N. Machida, Y. Koshiba, A. Sugimura, T. Aoki, I. Umezu
19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2014)(平成 26 年 14~19 日、ベルギー)

硫黄を過飽和ドーブした Si 単結晶の光吸収と電気伝導特性
中井 達也, 内藤 宗幸, 小林 勇輝, 長尾 克紀, 青木 珠緒, 杉村 陽, 梅津 郁朗
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(平成 26 年 9 月 17~20 日、北海道大学札幌キャンパス)

硫黄を過飽和ドーブした Si 単結晶への熱アニーリングの効果
長尾 克紀, 斎藤 正, 稲田 貢, 丹野 裕貴, 内藤 宗幸, 小林 勇輝, 青木 珠緒, 杉村 陽, 梅津 郁朗
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(平成 26 年 9 月 17~20 日、北海道大学札幌キャンパス)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.konan-u.ac.jp/SSSC/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤宗幸 (NAITO, Muneyuki)
甲南大学・理工学部・准教授
研究者番号: 10397721