

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14155

研究課題名(和文)高性能薄膜Liイオン電池の開発：水素化物薄膜の液相成長を利用した良好界面の形成

研究課題名(英文) Development of High-Performance Li-Ion Batteries: Solving Interface Issue by Hydrides and Liquid-Mediated Film Growth

研究代表者

大口 裕之(Oguchi, Hiroyuki)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：40570908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は新材料開発と界面現象の深い理解に基づいて全固体Liイオン電池の研究開発ステージを飛躍させようとするものである。そのために従来のLiイオン電池では使われなかったが、Liイオン伝導および界面密着性の両方を向上させ得る水素化物という材料を固体電解質に応用している。さらに、これまで誰も作れなかったLiイオン伝導性水素化物の高品質薄膜を独自に開発することで、界面設計能力に秀でた薄膜を用いた高度な界面現象調査を可能とした。以上本研究の成果は、界面現象の理解により得られる界面設計指針を駆使した高性能な全固体Liイオン電池開発への道を切り開くものである。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to rise research and development of all-solid-state lithium-ion batteries to the unprecedented level based on deep understandings about electrode/electrolyte interface phenomena. To this end, I adopted hydrides as solid electrolytes in order to improve both Li ionic conductivity and interface adhesion. In addition, I developed high-quality thin films of Li-ion conductive hydrides that enables investigation of detailed interface phenomena using excellent interface design ability of thin films. The results of this study opened the way for constructing interface design direction and development of high-performance all-solid-state lithium-ion batteries.

研究分野：無機材料

キーワード：水素化物 固体電解質 薄膜 全固体リチウムイオン電池

1. 研究開始当初の背景

全固体 Li イオン電池は、従来のリチウムイオン電池に比べて 10 倍以上の容量を実現できる期待の次世代電池である。なぜなら全固体 Li イオン電池で使用する固体電解質が、電解液を用いる従来型 Li イオン電池で問題となる Li のデンドライト成長を抑制できる可能性があるからである。すると、従来の負極材料である黒鉛電極(339 Ahkg^{-1})に比べて約 10 倍の理論容量を持つ Li 電極(3860 Ahkg^{-1})を利用できるようになる。

この全固体 Li イオン電池には粉末を固めたバルク型と薄膜を積層した薄膜型の 2 種類が存在するが、いずれの場合にも、固体 - 固体界面の密着性不足がもたらす大きな界面伝導抵抗が開発障壁となっている。したがって、実用的デバイスの実現は電極/電解質間の良好界面形成にかかっている。そのためには、界面で何が起きているかを理解して対策を講じる必要がある。しかし Li イオン電池開発で主流の粉末材料ベースの研究では界面での接触面積が小さい(粉末間の点接触)ことや界面構造を意図的に設計できないことが研究の進捗を阻害していた。またこれまで開発されてきた固体電解質の代表である酸化物は機械的に硬く脆い材料であるため、充放電に伴う体積膨張収縮によって剥離してしまうことも大きな問題であった。

この状況を打開するために本研究開始時期に私が考案したのが、酸化物に比べて柔らかい(弾性率が 3 分の 1 以下)水素化物固体電解質の薄膜を用いた Li イオン電池界面研究である。つまり、従来の粉末研究に比べて圧倒的に界面制御性に優れた薄膜状の電極/電解質界面を用意して、電池動作前後の界面状態を詳細に理解するとともに、水素化物の“柔らかさ”を利用して界面密着性を向上して界面抵抗の低下を目指すのである。

そのための準備として平成 24 年から水素化物の高品質薄膜化に挑戦しており、世界初

の単相 LiH 薄膜の成長[大口ら; *Appl. Phys. Lett.* 105, 211601 (2014)]などの画期的な研究によって、それまで欠落していた水素化物高品質薄膜成長技術を独自に構築していた。

2. 研究の目的

水素化物によって全固体電池の電極/電解質界面性能を向上するために、本研究では以下の研究項目に取り組む。

- (1) 界面接触面積が大きく高速電池動作にふさわしい 3 次元電極/電解質界面の LiH 薄膜を用いた形成
- (2) 界面パラメータの正確な制御を可能とする高度な成膜技術の構築
- (3) 高イオン伝導率を示す新規水素化物 Li イオン伝導体の開発

3. 研究の方法

上記の研究項目に対応して、以下の研究を実施する。

- (1) LiH 薄膜を用いた 3 次元電極/電解質界面の形成
 - VLS 法で合成した LiH 薄膜の Li イオン伝導率評価
 - 3 次元界面を形成する Li 金属負極/LiH 薄膜/ナノ Si 正極構造の作製と電池動作評価
- (2) 界面パラメータの正確な制御を可能とする高度な成膜技術の構築
 - Pulsed Laser Deposition (PLD) 法を用いた LiH 膜成長
- (3) 高イオン伝導率を示す新規水素化物 Li イオン伝導体の開発
 - LiBH_4 エピタキシャル成長および伝導特性評価

上記の研究項目で得られた薄膜の膜質評価は X 線回折(XRD)、Raman 分光、AFM 観察などにより実施する。以下に研究方法の詳細

を記す。

VLS 法で合成した LiH 薄膜の Li イオン伝導率評価

合成した LiH 薄膜を全固体 Li イオン電池の電解質として使用し、その性能を評価するためには、あらかじめ LiH 薄膜の伝導特性を把握しておく必要がある。そこで本研究では、VLS 法により合成した LiH 薄膜に櫛歯電極を堆積し、インピーダンス測定により伝導率を測定する。

3 次元界面を形成する Li 金属負極/LiH 薄膜/ナノ Si 正極構造の作製と電池動作評価

3 次元界面を形成するには微細構造を持つ電極材料の表面に隙間なく電解質敷き詰めれば良いが、従来の蒸着やスパッタ法などの薄膜成長手法では微細構造内部まで薄膜を堆積することは困難であった。一方独自の VLS 法を応用して、融解した Li を微細構造の内部に浸透させ、次に水素ガスを送り込んで LiH 薄膜を成長させれば、微細構造を均一に覆った大きな接触面積を持つ立体的な電極/水素化物電解質界面の形成が可能となる。以上を踏まえ、表面ナノ微細構造を持つ Si 電極基板の上に VLS 法による LiH 薄膜を成長する。その後、LiH 薄膜上に Li 金属負極を蒸着法により堆積して電池構造を作製する。最後に電気化学測定により電池動作を確認する。

PLD 法を用いた LiH 膜成長

上記の研究で使用する VLS 法は、3 次元構造体上への均一な薄膜成長に優れるが、一方で、表面/界面の平坦性制御や膜厚制御などは困難なため、界面現象の高度な調査には適さない手法である。そこで本研究では、界面パラメータ制御に優れる PLD 法による水素化物薄膜成長に取り組む。

水素化物は水素が脱離しやすい傾向を有しているため、真空中で成膜を行う PLD 法では、水素化を促進する工夫が必要である。そこで、Li 金属と水素ガスを出発原料とするのではなく、水素を大量に含んだ LiH のペレットをターゲットとして使用する。これにより、ターゲットのレーザー照射により得られるプラズマ状の活性な水素を高濃度に発生させて水素化促進を図る。また反射高速電子線回折(RHEED)を用いたその場観察や原子間力顕微鏡(AFM)観察により表面状態を詳細に評価し、界面研究に必要な平坦性の高い薄膜表面を得る条件を探索する。

LiBH₄ エピタキシャル成長および伝導特性評価

全固体 Li イオン電池を実用化する上での重要な性能である許容電流密度は、固体電解質の Li イオン伝導率が高いほど上昇する。したがって高イオン伝導率材料が求められるが、LiH は室温付近の伝導率が電解液(室温で 10^{-3} Scm^{-1} 程度以上)に比べて 10 万分の 1 程度 ($\sim 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$) しかない。そこで理想的固体電解質として期待されるのが、室温で最高 10^{-4} Scm^{-1} 程度の Li イオン伝導率を示す LiBH₄ である。ただし固体ターゲットをガス化する際に高エネルギー課程を経る PLD 法やスパッタ法などでは、LiBH₄ の成膜はこれまで不可能であった。なぜなら、水素と非金属元素が共有結合した分子状クラスター [BH₄]⁻ が分解してしまうからである。そこでこの研究では、上記分解課程を抑制する特殊な工夫を加えることにより、世界初の錯体水素化物薄膜合成を実現し、さらにエピタキシャル成長を行う。次にエピタキシャル薄膜の特定の結晶方位に沿ったイオン伝導率をインピーダンス測定により評価して、伝導異方性を解明する。なお本研究による成果については現在専門誌での発表を準備中であるため、“特殊な工夫”についての記載は控える。

4. 研究成果

(1) VLS 法で合成した LiH 薄膜の Li イオン伝導率評価

本研究で得られた LiH 薄膜の伝導率をインピーダンス法により測定したところ、この薄膜が既に報告されている粉末 LiH と同等の伝導率を示すことが分かった。測定は真空中で ($\sim 10^{-7}$ Torr) 図 1(a)に示すように LiH 薄膜上に Cu 櫛歯電極を堆積して行った。櫛歯電極一本の長さは約 3 mm、膜厚は約 $3\mu\text{m}$ であった。図 1(b)には 500°C において得られたコルコルプロットを示す。高周波側に半円、そして低周波側に直線が観察されることから Li イオン伝導が示唆された。コルコルプロットのフィッティングより算出された薄膜の伝導率 (赤丸) を粉末試料の伝導率と比較すると、図 1(c)に示すように同じ温度の値はほぼ一致していた。

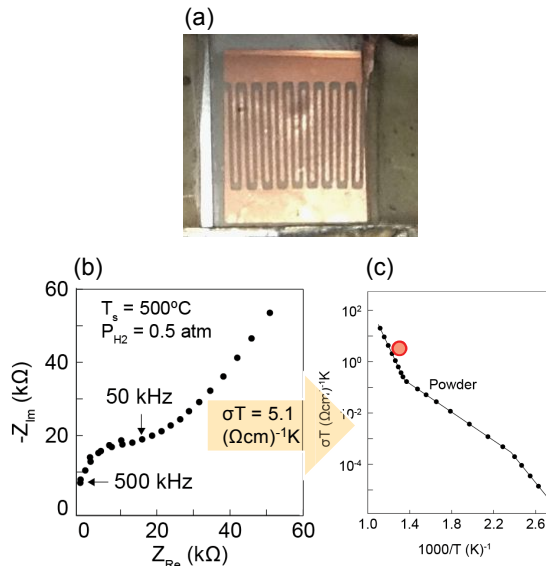


図 1 (a) LiH 薄膜上の Cu 櫛歯電極。(b) 500°C で得られた LiH 薄膜のコルコルプロットと、(c)伝導率。

(2) 3次元界面を形成する LiH 薄膜/ナノ Si 正極構造の作製と電池動作評価

陽極酸化法により Si 基板上に作製したナノポーラス構造を図 2(a)に示す。3次元界面の形成過程では、この基板表面に Li 金属膜を堆積し、 200°C に加熱して得られる Li 融液をポーラス構造内部まで浸透させた。その後 0.5

気圧の水素ガスを吹きかけて水素化を促し、LiH によって構造全体を覆った。

このようにして得られた試料の電池動作を評価するため、LiH 薄膜上に室温で Li 金属薄膜を堆積して、Li 負極/LiH 固体電解質/Si 陽極からなる電池構造を作製した。そしてシリコンと Li 電極間に電位差を与えて、Li の移動に伴い発生する電流を観察した。図 2(b)に示すように、Si 側に高電位を与えた場合には電流が流れたが、電位を逆転した場合には電流はほとんど流れなかった。この結果は、試料作製の過程で出来た Si と Li の合金層から Li が流れ出る反応が容易に進行するのに対し、Si への Li の侵入が阻害されることを示している。原因を特定するには詳細な評価が必要であるが、一つの可能性として、マイクロポーラス構造を作製する過程で Si 表面に成長した酸化物層が障壁となったことが考えられる。

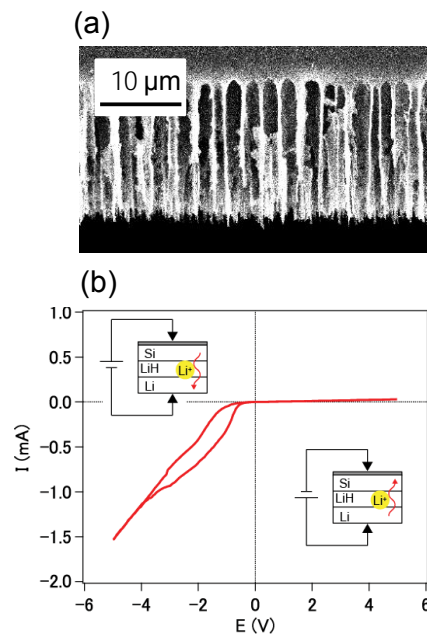


図 2 (a) Si マイクロポーラス。(b) Li 負極/LiH 固体電解質/Si 陽極の充放電電流。

(3) PLD 法を用いた LiH 膜成長

あらかじめ水素を大量に含んだ LiH のペレットをターゲットとして使用した結果、Li の水素化が完全に進行して、LiH エピタキシャル膜を得ることができた (図 3(a)-(c))。なお

市販されていない水素化物ターゲットの利用は、水素化物粉末合成技術を有する私だからこそ可能な解決法である。

表面が平坦な薄膜を作製する技術を確立するために、薄膜成長速度を変えながら成膜を行った。0.5 Å/sec 以下の成膜速度において平均粗さが 0.4 nm 程度の極めて平坦な表面が得られることが確認された (図 3(d), (e))。以上の結果から、成膜速度の調整によって水素化物薄膜の表面平坦性を制御できることが分かった。

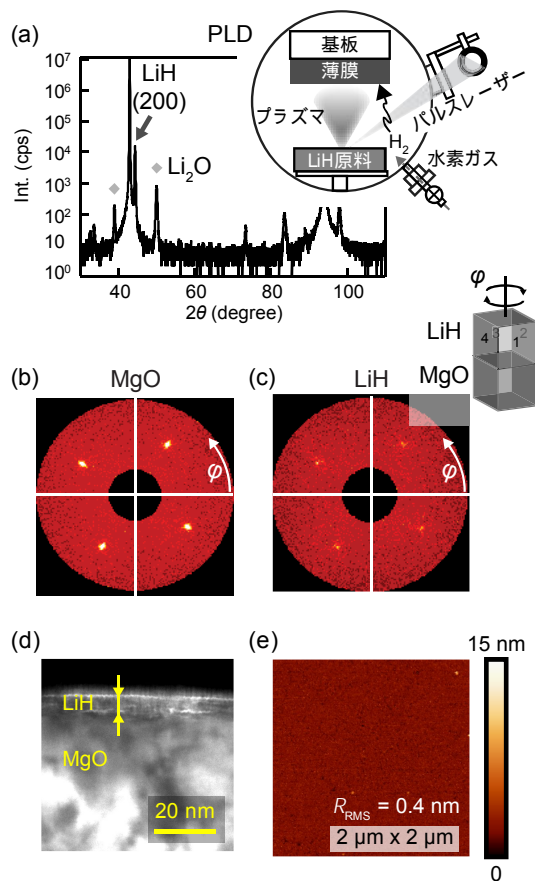


図 3 PLD 法で作製した LiH 薄膜の(a)2θ-θ XRD パターン。(b), (c) 311 回折ピーク周辺の XRD 極点図。基板と薄膜が同じ φ 回転角にピークを示すことからエピタキシャル成長が分かる。PLD 法で作製した LiH 薄膜の (d) 断面透過電子顕微鏡像と (e)AFM 像。

(4) LiBH₄ エピタキシャル成長および伝導特性評価

図 4(a)に LiBH₄ 薄膜の 2θ-θ XRD パターンを示す。基板および Au 表面保護層からの回

折ピークを除くと、LiBH₄ の 002、004、006 面からの回折ピークのみが観察されることから、(001)面が基板上に成長した単配向エピタキシャル薄膜が得られたことが分かる。また本研究で得られた薄膜試料の光学写真像を (図 4(b)) を見ると虹色の光沢が観察されることから、平坦な膜が得られている事が示唆される。AFM 観察を用いた詳細な平坦性評価は現在準備中である。

図 4(c)はこの薄膜上に堆積した伝導率測定用の櫛歯電極を、また図 4(d)はこの試料に対するインピーダンス測定により得られた (001)面内の Li イオン伝導率を示す。伝導率の値が、粉末試料の高温相の伝導率の延長線上付近にあることから、エピタキシャル成長による高温相の室温付近安定化が示唆される。またその粉末高温相の伝導率と比較すると約一桁低いことから伝導異方性の存在が示唆される。より詳細な測定は現在実施中である。

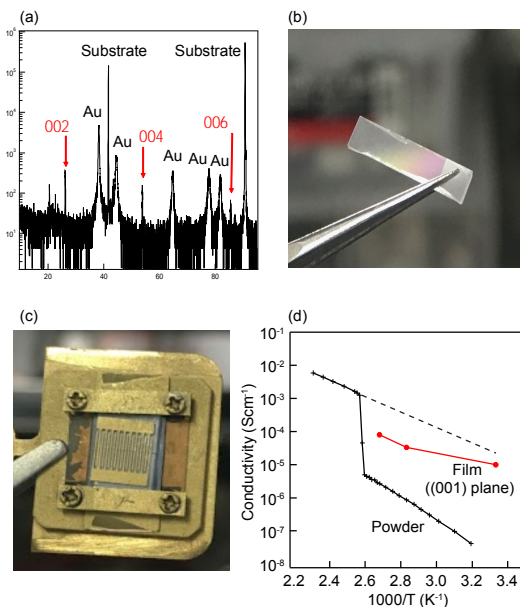


図 4 LiBH₄ 薄膜の(a)2θ-θ XRD パターン、(b)成膜直後および(c)櫛歯電極付き試料の光学写真像。(d)イオン伝導率。点線は粉末高温相伝導率の延長線を示す。

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 1 件)

- (1) Hiroyuki Oguchi, Shigehito Isobe, Hiroki Kuwano, Susumu Shiraki, Shin-ichi Orimo, and Taro Hitosugi, "Pulsed Laser Deposition of Air-sensitive Hydride Epitaxial Thin Films: LiH." *APL Mater.* **3** (2015), 096106.

〔学会発表〕(計 8 件)

- (1) 大口裕之、磯部繁人、桑野博喜、白木将、折茂慎一、一杉太郎、"Pulsed laser deposition 法を用いた平坦な LiH エピタキシャル薄膜成長" 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、九州大学、2015 年 9 月 13 日。(口頭)
- (2) 大口裕之、齋藤正裕、佐藤豊人、桑野博喜、折茂慎一、一杉太郎、"水素前方散乱測定を用いた界面近傍の水素濃度その場観察" 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、2016 年 3 月 21 日。(口頭)(注目講演)
- (3) 大口裕之、齋藤正裕、佐藤豊人、桑野博喜、折茂慎一、一杉太郎、"水素前方散乱測定を用いた BaH₂ のヒドリドイオン電界応答観察" 電気化学会第 83 回大会、大阪大学、2016 年 3 月 29 日。(口頭)
- (4) 大口裕之、桑野博喜、白木将、折茂慎一、一杉太郎、"水素化物エレクトロニクス創成へ向けた高品質薄膜成長および評価手法開発" 第 4 回酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会、京都大学、2016 年 8 月 5 日。(口頭)(招待講演)
- (5) 大口裕之、池庄司民夫、白木将、桑野博喜、一杉太郎、折茂慎一、"Epitaxial thin film growth of LiH" 第 131 回金属材料研究所講演会、仙台、2016 年 5 月 12 日。(ポスター)
- (6) H. Oguchi, K. Valdas, A. Sekiguchi, M. Maduka, Y. Murakami, and H. Kuwano, "Materials development for thin film lithium-ion batteries and electrical double layer capacitors." International symposium on Micro-Nano Science and Technology, Tokyo Japan, Dec. 16, 2016. (Oral)
- (7) 笹原悠輝、清水亮太、杉山一生、大口裕之、白木将、折茂慎一、一杉太郎、"反応性マグネトロンスパッタ法を用いた NbH 薄膜のエピタキシャル成長" 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、横浜パシフィコ、2017 年 3 月 15 日。(口頭)
- (8) 柿木園拓矢、清水亮太、杉山一生、大口裕之、折茂慎一、一杉太郎、"反応性マグネトロンスパッタ法を用いた単相 MgH₂ 薄膜のエピタキシャル成長" 第 65 回応

用物理学会春季学術講演会、横浜パシフィコ、2017 年 3 月 15 日。(口頭)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
該当なし

〔その他〕
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者
大口 裕之 (Hiroyuki Oguchi)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・
准教授
研究者番号：40570908

(2) 研究分担者
該当なし

(3) 連携研究者
該当なし

(4) 研究協力者
(5) 該当なし