

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05279

研究課題名(和文) 固固界面の電気二重層の解析：固体電気二重層デバイスは本当に実現可能か？

研究課題名(英文) Analysis of electric double layer at solid/solid electrolyte interfaces

研究代表者

土屋 敬志 (TSUCHIYA, Takashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主幹研究員

研究者番号：70756387

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、電気二重層デバイスは非常に高い電荷密度によって蓄電用途のみならず様々な電子物性制御への応用が期待されているが、液体電解質と異なり内部での電荷補償を生じやすい固体電解質においては液体同様の電気二重層効果の有無が未だよく分かっていない。そこで本研究では固体電解質/電子材料界面における電気二重層効果について、固体電解質における固体イオニクスの視点を用いて詳細に調査した。リチウム無機固体電解質と化学的に不活性なダイヤモンドを用いてトランジスタを作成し、ゲート電圧印加によるキャリア密度変調挙動を観察した所、電気二重層形成を確認したと共にTiを含む一部のリチウム電解質では抑制されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で取り扱う固体電気二重層は、近年全固体電池やキャパシタなどのエネルギーデバイスの出力性能と密接に関係するため、本研究はこれらの高性能化に向けた研究開発、特に界面エンジニアリングにおいて重要な役割を果たし得る。本研究によって得られた固体電気二重層の解析手法はリチウム電解質に限らず幅広い固体材料に適用可能であるため、今後様々なエネルギーデバイスの研究開発において活用されるものと期待する。

研究成果の概要(英文)：The electric double layer (EDL) effect at solid electrolyte/electrode interfaces has been attracting attention for energy and nanoelectronics applications. However, characteristic of the EDL effect for solid electrolyte is not clear and its characterization remains difficult in comparison with liquid electrolytes. In this study, we used a novel method to investigate the EDL effect and found that the EDL effect, and its suppression at solid electrolyte/electronic material interfaces, can be characterized on the basis of the electric conduction characteristics of H-diamond-based EDL transistors(EDLTs). Whereas H-diamond-based EDLT with a Li-Si-Zr-O Li+ solid electrolyte showed EDL-induced hole density modulation, EDLT with a Li-La-Ti-O (LLTO) Li+ solid electrolyte showed negligible enhancement, which indicates strong suppression of the EDL effect. Such suppression is attributed to charge neutralization in the LLTO, which is due to variation in the valence state of the Ti ions present.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：固体イオニクス 電気二重層 ナノイオニクス

1. 研究開始当初の背景

電気二重層デバイスは電子材料/電解質界面の電気二重層形成に伴い超高密度電子キャリアが電子材料に静電的に注入されるのが特徴である。液体電解質(イオン液体)を様々な電子材料と組み合わせたデバイスが示す、バルクでは得難い物性制御・増強(超伝導, 金属-絶縁体転移, 磁化率等)が川崎・岩佐・十倉らの研究グループによって次々と報告され, その応用への期待が高まっている。ただし, 液体電解質の使用は基礎研究においては非常に有効であるものの, 産業製品への応用においては液漏れや燃焼等の危険があるため大きな障壁となっている。もし同等の機能を固体電解質によって代替が出来れば, 実用化に向けた研究開発が一気に加速する可能性がある。固体電解質は元来イオン伝導度の観点から液体電解質に劣る材料系であったが, 近年の硫化物系超イオン伝導体の発見により, その差を急激に縮めつつある。ただし, 「界面での帯電現象」を利用する電気二重層効果の観点からは大きな違いが起こり得る。なぜなら, 電子キャリアを非常に受け入れ難い液体電解質と異なり, 固体電解質は内部での電子キャリアと点欠陥のペアリングによる電荷補償をより生じやすいからである(図 1a,b)。これは固体イオニクスに基づく化学ドーピングや不定比性による電子キャリア密度の制御を考えれば明白である。つまり, 固体電解質を用いた電気二重層デバイスは原理上実現出来ない, もしくは液体型に比べて非常にキャリア注入能が劣る可能性があるのである。本課題が挑戦しようとする学術的問いを述べる。(1)固体電解質を用いた電気二重層デバイスは実現可能なのか, (2)もし可能とすれば, その特性は液体電解質のそれと比べてどう違っているのか, という2点である。

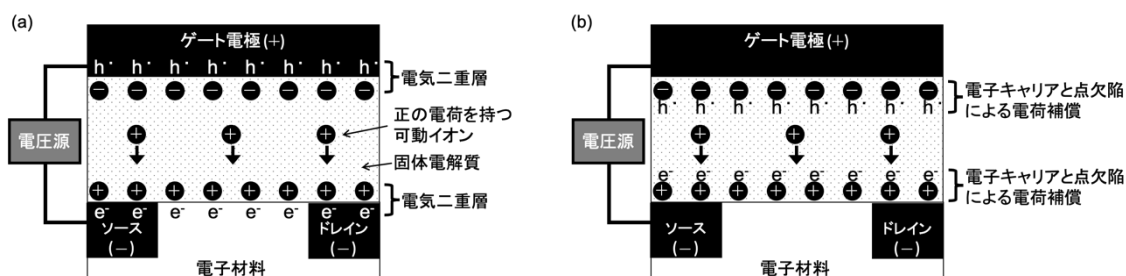


図 1. 固体電気二重層トランジスタにおける(a)正常な電気二重層効果, 及び(b)電子キャリアと点欠陥の電荷補償による電気二重層効果の阻害の模式図

2. 研究の目的

液体電解質型電気二重層デバイスと異なり明らかでない固体電気二重層デバイスの実現可能性について, 様々な固体電解質内での電荷補償機構に着目して明らかにする。さらに, 液体電解質型デバイスとの違い, 及び, より高性能な固体電気二重層デバイスを得るために固体電解質と電子材料に要求される材料特性のガイドラインを得る事を目的とする。

3. 研究の方法

本研究は, イオン挿入等の電気化学反応の関与を排除して理想的な条件で電気二重層効果を検証するため, 化学的に不活性な電子材料を用いた電気二重層デバイスの作製, 及び電気特性やデバイス中の電位分布の解析を行う。各研究手法の概要について以下に説明する。

(1) 水素終端ダイヤモンド薄膜の成膜

電気二重層効果発現の舞台となる電子材料/固体電解質界面では, 固体電解質から輸送される可動イオン挿入の駆動力が働くので, イオン挿入を受け入れる化学容量を有する電子材料では電気二重層効果の明瞭な判定は期待出来ない。そこで, 本研究では化学的に不活性な電子材料としてダイヤモンドを採用する。マイクロ波プラズマを用いる化学気相合成(CVD)によってダイヤモンド(100)単結晶上にホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を成膜する。ダイヤモンド表面に形成される厚さ 1nm 程度の p 型二次元正孔ガスは電界効果により静電的に制御可能であることが知られている。

(2) 様々な固体電解質の作製

本研究では固体電解質の特性の内, 特に電荷補償の起こりやすさ, 及びイオン伝導度が異なる固体電解質を作成して電気二重層デバイスに用いる。電荷補償の起こりやすさについては, 電荷補償が起こりにくい Li-Si-Zr-O(LSZO)系リチウム伝導体と比較的容易に電荷補償が起こることが期待される Li-La-Ti-O(LLTO)系リチウムイオン伝導体を用いて比較を行う。これらの材料は薄膜化が比較的容易であるため, 例えば(1)で作成したダイヤモンド薄膜/ダイヤモンド単結晶上に直接成膜してデバイス作製する。

(3) 半導体アナライザを用いる電気二重層トランジスタの電気特性の評価

LSZO や LLTO とダイヤモンドを用いて作成した固体電気二重層トランジスタにゲート電圧を印加し, 固体電解質中のイオンを駆動させて電子材料/固体電解質界面近傍の電気二重層, 及び電子材料中の電子キャリア濃度を変調し, ソース電極-ドレイン電極間を流れるドレイン電流

を制御する。電子キャリア濃度はホール測定で評価する。これらより電気二重層効果の多寡等について情報を得る。

(4) 光電子分光や透過型電子顕微鏡その場電位分布観察

電圧印加により静電的なキャリア注入が起こっている電子材料/固体電解質界面の電位分布を電極表面からの硬 X 線光電子分光でその場観察する。電気二重層効果によるキャリア注入が起きる場合、一次元 Poisson 方程式を考慮すると電位は数 nm 以内に急峻に分布する。一方、電荷補償が固体電解質内部で起きる場合、電解質内での電位分布がなだらかとなり数 10nm 以上の広範囲に広がるため、正常な電気二重層効果の有無を判別可能である。

4. 研究成果

(1) ホール測定を用いた固体電解質界面での電子キャリア密度変化の測定

LSZO, LLTO, および LLTO/LSZO とダイヤモンドを用いて作成したトランジスタを図 2 に示す。LLTO/LSZO では、LSZO/ダイヤモンド界面に 5nm 厚の LLTO 薄膜を挿入している。これらを用いたホール測定で得られた正孔密度のゲート電圧依存性を図 3 に示す。ゲート電圧の向きはリチウムイオンがダイヤモンド/固体電解質界面からより引き抜かれる向きを正にとっている。ゲート電圧を正の向きに増していくに従い、リチウムと酸素の他にシリコンとジルコニウムを含む LSZO トランジスタでは電気二重層効果によってダイヤモンド表面の正孔密度が $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ から $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ まで約 3 桁にも渡って変化することに対して、チタンとランタンを含む LLTO トランジスタでは変化が全く観察されなかった。これは LSZO 薄膜界面ではリチウムイオンが引き抜かれるに従い電気二重層効果が生じていることと対照的に、LLTO 薄膜界面では電気二重層効果による正孔密度変化が妨げられていることを示している。さらに、界面に 5nm 厚の LLTO 薄膜を挿入した LLTO/LSZO トランジスタにおいても LLTO トランジスタと同様の非常に小さな変化しか観察されなかった。これらより、正孔密度変化の挙動が界面から 5 ナノメートル以内の非常に薄い領域の電解質組成に支配されることが明らかとなった。

LSZO トランジスタと、LLTO・LLTO/LSZO トランジスタの顕著な違いは何に起因しているのだろうか？ 1 つの可能性は、電解質内部での電荷補償である。LSZO トランジスタと LLTO/LSZO トランジスタの間で電荷補償挙動の違いを仮定した模式図を図 4 に示す。ゲート電圧印加によってダイヤモンド/電解質界面からリチウムイオンが引き抜かれる際に生じる負電荷が、LSZO トランジスタではダイヤモンド表面に新たに導入された正孔と電荷補償するのに対して、LLTO/LSZO ト

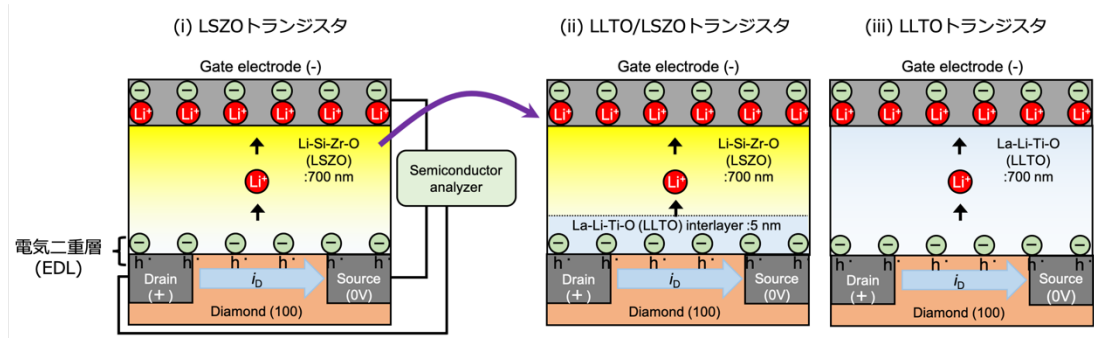


図 2 ホール測定で用いた 3 種類のトランジスタの模式図^(1,2)

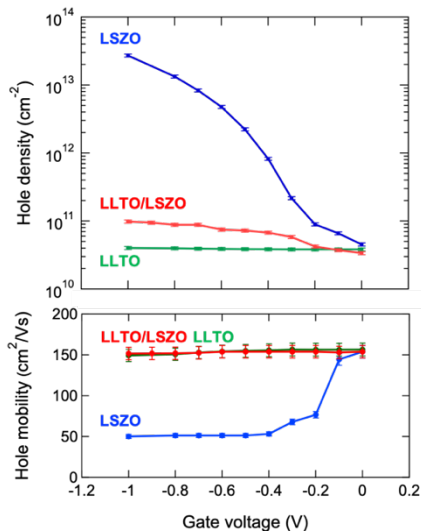


図 3 ホール測定で得られた正孔密度のゲート電圧依存性^(1,2)

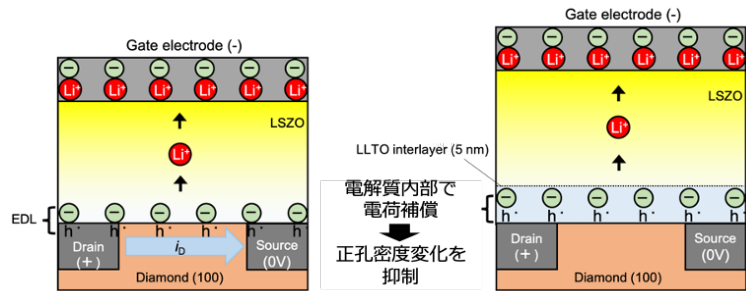


図 4 LSZO と LLTO の電荷補償挙動の違いを仮定した正孔密度変化の抑制メカニズム^(1,2)

ランジスタでは LLTO 薄膜内で構成元素の酸化還元反応により生じた電子欠陥と電荷補償している。このような違いがあれば、正孔密度変化の抑制効果を合理的に説明することができる。しかし、この様なメカニズムと異なり、LLTO 薄膜の挿入によってリチウムイオンの輸送が妨げられる効果があるとすればリチウムイオンの濃度変化も起こらないため、LLTO/LSZO トランジスタではやはり正孔密度変化が起こらない事になる。よって、ホール測定の結果のみでは、LLTO 薄膜挿入による正孔密度変化の抑制効果の機序はわからない。

(2) 走査型透過型電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光法 (STEM-EELS) によるその場観察

図 3 のホール測定において観察された LLTO 薄膜の持つ電気二重層抑制効果の起源を調べるために、走査型透過型電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光法 (STEM-EELS) によるその場観察を行なった。ダイヤモンド電極/LLTO 薄膜 (5 nm)/LSZO 薄膜/LiCoO₂ 電極の 2 端子セルを作製し、直流電圧を印加しながらダイヤモンド電極/LLTO 薄膜界面近傍の Ti L 端 EEL スペクトルを測定した。電圧の向きはリチウムイオンがダイヤモンド/固体電解質界面からより引き抜かれる向きを正にとっている。LLTO 薄膜領域で測定した Ti L 端 EEL スペクトルを図 5 に示す。V=0V で観察されたスペクトル形状は、L₂, L₃ ピークから構成され Ti イオンが +4 価を示す物質で広く観察されるスペクトル形状とよく一致している。しかし、+4 価よりも低エネルギー損失側に位置する +3 価の寄与によって、低エネルギー損失側への若干のシフトが認められる。一方、V=1V で観察されたスペクトルでは L₂, L₃ ピークともに高エネルギー損失側にシフトした。これは、正電圧印加によってリチウムイオンが LLTO 薄膜内から引き抜かれることによって生じる過剰負電荷が Ti イオンの +3 価から +4 価への酸化反応によって補償されていることを示している。すなわち、LLTO 薄膜を用いたトランジスタのホール測定において認められた正孔密度変化の抑制効果は、LLTO 薄膜に含まれる Ti イオンの酸化還元反応によって電荷補償されることでもたらされると考えられる。

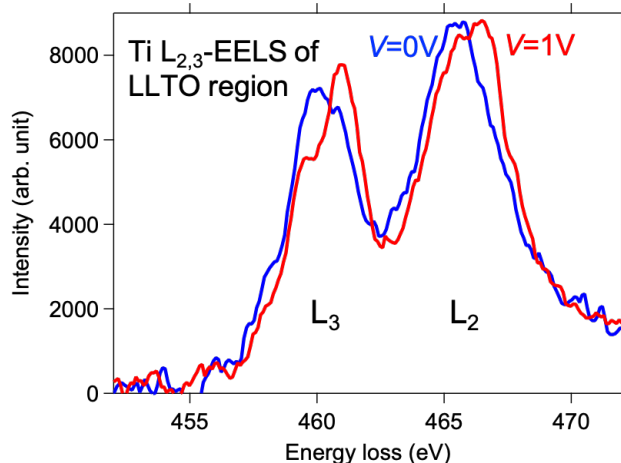


図 5 直流電圧印加状態で LLTO 領域において測定した Ti L 端 EEL スペクトル^(1,2)

(3) 硬 X 線光電子分光を用いた電極/LSZO 薄膜界面のその場電位分布観察

通常の化学分析で用いられる光電子分光では励起 X 線が 1000 eV 程度のため、検出される光電子のエネルギーも数 100~1000 eV 程度となる。この場合、試料のごく表面の情報しか得ることができず電極下に埋もれた界面の情報を得ることは困難である。一方、数 1000eV 程度の硬 X 線を励起に用いると数 10nm 程度の深さから情報を得ることができるため、電圧印加状態の電極/電解質界面近傍の情報をも得ることができる。そこで、私たちは LSZO と電極界面で生じている電気二重層の厚さや電位分布を調べるために、硬 X 線光電子分光によるその場観察を行なった。測定には、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL15XU のその場硬 X 線光電子分光装置を使用した。測定面となる上部電極には、ダイヤモンド同様にイオンブロッキング性の材料として知られる Au 薄膜を選択し、Au 薄膜/LSZO 薄膜/LiCoO₂ 電極構造の 2 端子セルを作製した。このセルに直流電圧を印加して Au 電極/LSZO 界面から次第にリチウムイオンを引き抜きながら、Au 電極の Au 4f や LSZO 薄膜の O 1s 光電子スペクトルをその場測定した所、電圧を増すに従ってスペクトル形状が変化した。これは Au 電極/LSZO 界面近傍でのリチウムイオンが引き抜かれ電気二重層が形成されることによって電位分布が生じていることを示している。このスペクトル形状、およびセルを構成する材料中での電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) 等を利用することで界面近傍に生じている電位分布を計算することができる。得られた電位分布の印加電圧依存性を図 6 に示す。印加電圧が増すに従って、電極から 1nm 以内 (2~4 Å) の非常に薄い領域に急峻な電

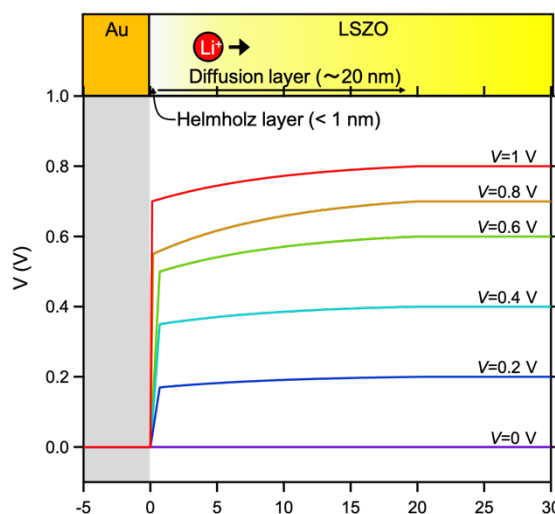


図 6 01s 硬光電子スペクトルの解析から得られた電位分布の印加電圧依存性^(1,2)

位分布が生じていることがわかる。液体電解質で確認されている Helmholtz 層と類似の電気二重層が固体電解質でも生じ、高密度電荷が蓄積されることが確認された。

<引用文献>

- ①T. Tsuchiya, M. Takayanagi, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe. The electric double layer effect and its strong suppression at Li⁺ solid electrolyte/hydrogenated diamond interfaces. *Commun. Chem.* 4, 117 (2021)
- ②土屋敬志, 高柳真, 樋口透, 寺部一弥, クリーンエネルギー2月号, 26-31(2022)

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 Tsuchiya Takashi, Takayanagi Makoto, Mitsuishi Kazutaka, Imura Masataka, Ueda Shigenori, Koide Yasuo, Higuchi Tohru, Terabe Kazuya	4. 巻 4
2. 論文標題 The electric double layer effect and its strong suppression at Li+ solid electrolyte/hydrogenated diamond interfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-021-00554-7	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 Takayanagi Makoto, Tsuchiya Takashi, Ueda Shigenori, Higuchi Tohru, Terabe Kazuya	4. 巻 568
2. 論文標題 In situ hard X-ray photoelectron spectroscopy on the origin of irreversibility in electrochromic Li _x WO ₃ thin films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 150898 ~ 150898
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2021.150898	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 Wada Tomoki, Namiki Wataru, TSUCHIYA Takashi, KAN Daisuke, SHIMAKAWA Yuichi, HIGUCHI Tohru, TERABE Kazuya	4. 巻 未定
2. 論文標題 In situ manipulation of perpendicular magnetic anisotropy in half-metallic NiCo ₂ O ₄ thin film by proton insertion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 未定
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac594f	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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 6件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Wataru Namiki, Takashi Tsuchiya, Makoto Takayanagi, Tohru Higuchi, Kazuya Terabe
2. 発表標題 Room-Temperature Manipulation of Magnetization Direction in Magnetite, Achieved with an All-solid-state Redox Transistor
3. 学会等名 Clustering and Global Challenges (CGC2021) international online conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋敬志、鶴岡徹、寺部一弥
2. 発表標題 ナノイオニクスを基盤とする機能性デバイスの開発
3. 学会等名 日本セラミクス協会 第34回秋季シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋敬志、寺部一弥
2. 発表標題 固体イオニクス現象を利用する機能性デバイスの開発と動作機構の解明
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋季学術講演会、T10「蓄電固体デバイスの開発に向けた界面イオンダイナミクス」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋敬志、鶴岡徹、寺部一弥
2. 発表標題 固体イオニクスを基盤とする機能性デバイスの開発と人工知能技術応用への試み
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋季学術講演会、フォーカストセッション「AIエレクトロニクス」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Tsuchiya, Kazuya Terabe
2. 発表標題 Exploring novel functions at solid/solid electrolyte interfaces for neuromorphic applications
3. 学会等名 The International Conference on Memristive Materials, Devices & Systems (MEMRISYS) 2021(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高柳真、土屋敬志、小倉弓枝、間嶋拓也、上田茂典、樋口透、寺部 一弥
2. 発表標題 種々のリチウム系固体電解質/電極界面における酸素授受挙動のin-situ観察
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高柳真、土屋敬志、上田茂典、樋口透、寺部 一弥
2. 発表標題 種々のリチウム系固体電解質/電極界面における酸素授受挙動のその場観察
3. 学会等名 「蓄電固体界面科学」第3回若手勉強会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Tsuchiya, Tohru Tsuruoka, Kazuya Terabe
2. 発表標題 Ionic nanoarchitectonics for information storage, neuromorphic and decision making functionalities
3. 学会等名 MANA International Symposium 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋敬志、鶴岡徹、寺部一弥
2. 発表標題 固体イオニクスを基盤とする新機能デバイス開発と動作機構の解明
3. 学会等名 第4回・第5回固体イオニクス応用および全固体電池研究開発に関する研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Takayanagi, T. Tsuchiya, Takashi, M. Imura, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe
2. 発表標題 Switching Response of Hydrogen-Terminated-Diamond-Based All-Solid-State Electric-Double-Layer Transistor
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Takayanagi, T. Tsuchiya, Takashi, M. Imura, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe
2. 発表標題 Investigation on Electric Double Layer Effect At Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference. 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Tsuchiya, M. Takayanagi, M. Imura, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe
2. 発表標題 In-situ Control of Hole Density in Hydrogen-Terminated Diamond Achieved with All-Solid-State Electric Double Layer Transistor
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土屋 敬志, 高柳 真, 井村 将隆, 小出 康夫, 樋口透, 寺部 一弥
2. 発表標題 Liイオン伝導性固体電解質における電気二重層効果の確認
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 リザーバー計算用電子素子	発明者 土屋敬志、西岡大貴、並木航、高柳真、寺部一弥	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-009030	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

所属研究機関が作成した研究者のwebページ https://samurai.nims.go.jp/profiles/TSUCHIYA_Takashi

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
研究協力者	寺部 一弥 (TERABE Kazuya)		
研究協力者	樋口 透 (HIGUCHI Tohru)		

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
---------	---------