

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750005

研究課題名(和文) 電解質・電極エピタキシャル薄膜を用いた電子・イオン伝導の律速因子の解明

研究課題名(英文) Intrinsic mechanism of electronic/ionic conduction at the electrolyte/electrode by epitaxial films

研究代表者

熊谷 明哉 (Kumatani, Akichika)

東北大学・大学院環境科学研究科・産官学連携研究員

研究者番号：50568433

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：結晶方位や粒界を精緻に制御できるエピタキシャル薄膜作製技術を用いて、リチウムイオン電池の高性能化の妨げの一因である電極・電解質界面におけるイオン・電子伝導の律速要因を解明するための研究を実施した。結晶方位を制御し、理想的な電子・イオン伝導経路を構築したエピタキシャル薄膜の輸送特性または電気化学特性を定量的に電子・イオン伝導を切り分けて評価することで、結晶方位や粒界が材料本来の蓄電性能を妨げる律速要因として定量的に明らかにした。本研究で得られた知見は、今後の高性能な電池材料作製の指針へのフィードバックとなり得ることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The studies on the intrinsic electron/ion transport at the electrode/electrolyte in the lithium-ion batteries were carried out by using epitaxial thin films. Epitaxial growth was an ideal fabrication technique, which allows us to control the crystal orientation and grain boundaries precisely, for revealing those transport. It is unveiled that one of bottlenecks in the practical electronic and ionic transport was grain boundaries by elucidation of electrical / electrochemical measurements for each transport in the epitaxial films independently. The information obtained in this study will become an important feedback for electrodes and electrolytes, leading the creation of high performance lithium-ion batteries.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：物理化学 エピタキシャル薄膜 薄膜電池 リチウムイオン二次電池 イオン伝導 電気化学 固体イオンクス リチウムイオン電池

1. 研究開始当初の背景

安全性と動作安定性の両面から、全固体型リチウムイオン二次電池は、次世代のユビキタス社会実現のキーデバイスとして期待されている。その全固体型電池の課題として、正極・負極・電解質、すべてにおいて物質本来の機能性を損なうことなくリチウムイオンの可逆なやり取りを行うことができるかが重要である。特に、電池の蓄電性能を決定する因子であるエネルギー密度は、高出力電圧を取り出すだけでなく、電極・電解質界面の構造の劣化及び各々の結晶構造の歪みを起こさず、リチウムイオンをスムーズに挿入・脱離させることによって、低内部抵抗を達成する必要がある。しかしながら、多々報告されている研究結果は、そのほとんどがバルク体を用いており、多結晶構造や粒界の影響を含めた平均的な知見しか得ることができなく、それらの影響を除外した本質的な電気伝導(電子・イオン伝導)の律速因子の特定には至っていない。

この課題を克服するために、エピタキシャル薄膜電極を用い理想的な系を構築し、電子・イオン伝導測定を切り分けて評価を行った。電子伝導に関しては、一度も大気曝露することなく、超高真空中で作製されたエピタキシャル薄膜にイオン伝導ブロッキング電極を用いて、輸送特性評価を行った。イオン伝導に関しては、リチウムイオンの挿入脱離に起因する電流応答のみを測定することのできる新規計測技術である界面イオン伝導顕微鏡を用いて評価した。これらの結果から、特に電極・電解質界面の粒界が電気伝導に与える影響を捉えることが可能となった。

2. 研究の目的

本研究では、リチウムイオン二次電池における電極・電解質界面での電子・イオン伝導の律速因子を特定するため、単結晶基板上に薄膜を作製した。材料の本質的な電気伝導を解明には、輸送特性や電気化学測定法を用いた。測定試料は、結晶構造や結晶粒界の影響を制御・排除するため、それらを精緻に制御できるエピタキシャル薄膜作製技術を用いた。また、電子・イオン伝導の各々の伝導に大きく関与する律速因子として、粒界に着目し、電子伝導に関しては、イオン伝導ブロッキング電極を用い、単一粒界における界面抵抗の定量化が可能となった。また、イオン伝導測定には新規計測技術、界面イオン伝導顕微鏡を用いることで、粒界における電流応答を取得し、粒内との電流応答を比較することで、イオン伝導における粒界の影響を評価することが可能となった。また、これらの薄膜を用いて全固体型リチウムイオン薄膜電池の作製も可能となった。

3. 研究の方法

我々のグループでは、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いて、急峻な薄膜表面を有する

エピタキシャル薄膜の作製技術を確立している。また、独自開発により、'PLD-スパッタ輸送特性評価室 複合装置'により、超高真空中で作製された薄膜にイオン伝導ブロッキング電極(Au)の成膜、及び電子伝導を測定する輸送測定装置が構築されており、上記のすべての測定を大気曝露せずに行うことで、外部からの影響を最小限に抑えて測定を行った。また、イオン伝導のみを直接評価することが可能な界面イオン伝導顕微鏡を用いて、リチウムイオン電流に起因する電流応答を粒界・粒内で測定した。本測定も外部による影響を避けるため、グローブボックスを用いて不活性ガス雰囲気化にて測定した。これら測定の後、複合システムを用いて、全固体型リチウムイオン薄膜電池も作製し、その電池特性についても検討した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

本研究の基盤である PLD 法によるエピタキシャル薄膜作製条件の検討を精緻に行った。主に、リチウム量、成膜温度および雰囲気、薄膜内の原子の酸化数を考慮した。その結果、結晶性の高いエピタキシャル薄膜の作製が可能となった。本結果は、電池構造または電極・電解質界面の作製において非常に重要な知見である。また、作製条件の検討過程において、想定していた以上の成果も得られた。リチウム酸化物である LiTi_2O_4 を作製した結果、超伝導転移温度(T_c)において世界記録を越す $T_c = 13.3 \text{ K}$ を有する薄膜の作製に成功した。また、この薄膜は、可視透過率を 60%以上保持しており、透明と超伝導という相容れないものと考えられていた二つの物性を有していた。今後、そのメカニズムの検討することにより、新たな物性理解の探究も期待できる。

更に、単結晶基板上の基板ステップを利用することで、薄膜内に粒界を意図的に作製する技術を確立した。その薄膜を利用し、スパッタ蒸着したイオン伝導ブロッキング電極(Au)を用いてチャンネル間での輸送特性を評価した。その粒界が電子伝導特性に与える影響を検討し、初めて固有粒界抵抗を定量化(正極材料: LiCoO_2 においては、 $10 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$)し、粒界抵抗がバルク内と比較し極めて高く、結晶粒界が電子伝導の律速因子になりうることを示唆された。

イオン伝導に関しては、超微小電気化学セルを形成し、そのセルを介してリチウム挿入脱離に起因する電流応答のみを捉えることができる新規電気化学プローブ顕微鏡、界面イオン伝導顕微鏡を開発し、本測定に応用した。粒内と粒界において電流応答の変化を追った結果、結晶粒内(方位)においては、差異がみられ、粒界において非常に高い電流応答を得た。電子伝導結果と比較すると、粒界においては電子伝導が阻害されるが、イオン伝導は非常に高いことが分かり、粒界が電気

伝導の律速因子となりうる。また、本研究で作製したエピタキシャル薄膜を用いて全固体型薄膜リチウムイオン電池の作製も行い、充放電特性も確認した。

(2) 今後の展開

粒界と結晶方位が電子・イオン伝導に与える影響が明らかになり始めた。今後はこの知見を利用し、電極・電解質界面における構造の劣化や結晶構造の歪みを抑制し、材料開発へと活かすことで、更なるイオニクススの発展と全固体型リチウムイオン2次電池開発に応用できればと期待する。

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 2 件)

1. A. Kumatani, S. Shiraki, Y. Takagi, T. Suzuki, T. Ohsawa, X. Gao, Y. Ikuhara, T. Hitosugi, 'Epitaxial growth of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films using RF magnetron sputtering', Japanese Journal of Applied Physics 査読有り, 53 (5), 058001 (2012). doi: 10.1063/1.4752466
2. A. Kumatani, T. Ohsawa, R. Shimizu, Y. Takagi, S. Shiraki, T. Hitosugi, 'Growth processes of lithium titanate thin films deposited by using pulsed laser deposition', Applied Physics Letters 査読有り, 101 (12), 123103 (2014). doi:10.7567/JJAP.53.058001

[学会発表](計 12 件)

1. 熊谷明哉、高橋康史、猪又宏貴、白木将、山本邦子、春田正和、伊野浩介、珠玖仁、一杉太郎、末永智一、界面イオン伝導顕微鏡による多結晶電極表面の結晶構造と Li 挿入脱離の相関性の検討、電気化学会第 81 回大会、関西大学、2014 年 3 月 29 日 31 日
2. 熊谷明哉、高橋康史、猪又宏貴、棟方裕一、伊野浩介、珠玖仁、金村聖志、末永智一、界面イオン伝導顕微鏡の創製と Li イオン電池電極材料への応用、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014 年 3 月 17 日 20 日
3. 熊谷明哉、高橋康史、棟方裕一、猪又宏貴、伊野浩介、珠玖仁、金村聖志、末永智一、界面イオン伝導顕微鏡による電極材料表面における Li 挿入脱離の可視化、第 54 回電池討論会、大阪、2013 年 10 月 7 日 9 日
4. A. Kumatani, Y. Takahashi, H. Munakata, H. Inomata, K. Ino, H. Shiku, K. Kanamura, T. Matsue, 'In-situ characterization and

mapping of lithium-ion transport at the electrolyte/cathode interface by high resolution ion-conductance microscopy', EMRS fall meeting 2013, Warsaw, Poland, 2013 年 9 月 16 日 20 日

5. 熊谷明哉、清水亮太、大澤健男、鈴木竜、白木将、一杉太郎、固体電解質 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-xN}_x$ (LiPON) 薄膜作製条件の検討、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2013 年 3 月 27 日 30 日
6. 白木将、熊谷明哉、高木由貴、大木栄幹、清水亮太、鈴木竜、大澤健男、一杉太郎、PLD 法を用いたリチウムイオン電池正極・負極材料のエピタキシャル薄膜作製に関する考察、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2013 年 3 月 27 日 30 日
7. 大澤健男、熊谷明哉、清水亮太、高木由貴、鈴木竜、白木将、一杉太郎、 LiTi_2O_4 透明超伝導エピタキシャル薄膜の電子状態評価、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2013 年 3 月 27 日 30 日
8. A. Kumatani, T. Ohsawa, R. Shimizu, Y. Takagi, S. Shiraki, T. Hitosugi, 'LiTi₂O₄ epitaxial thin films: A transparent superconductor', The AIMR International Symposium 2013 (AMIS2013), Sendai, Japan, 2013 年 2 月 19 日 20 日
9. 熊谷明哉、大澤健男、清水亮太、鈴木竜、高木由貴、白木将、森分博紀、幾原雄一、一杉太郎、 LiCoO_2 エピタキシャル薄膜内の結晶粒界の界面抵抗の定量化、第 38 回固体イオニクス討論会、京都、2012 年 12 月 3 日 5 日
10. 白木将、熊谷明哉、高木由貴、大木栄幹、清水亮太、鈴木竜、大澤健男、一杉太郎、PLD 法を用いたリチウムイオン電池正極・負極材料のエピタキシャル薄膜作製に関する考察、第 53 回電池討論会、福岡、2012 年 11 月 27 日 30 日
11. 熊谷明哉、清水亮太、高木由貴、大澤健男、鈴木竜、白木将、一杉太郎、チタン酸リチウムエピタキシャル薄膜作製条件の検討、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛、2012 年 9 月 11 日 14 日
12. A. Kumatani, T. Ohsawa, R. Shimizu, T. Suzuki, Y. Takagi, S. Shiraki, H. Oki, H. Moriwake, Y. Ikuhara, T. Hitosugi, 'Interface resistance at the single grain boundary of LiCoO_2 epitaxial thin films', 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Sendai, Japan, 2012 年 7 月 18 日 20 日
13. S. Shiraki, A. Kumatani, Y.

Takagi, T. Suzuki, H. Oki, T. Ohsawa,
T. Hitosugi, 'Deposition of lithium
titanate epitaxial thin films using
pulsed laser deposition', 13th Asian
Conference on Solid State Ionics,
Sendai, Japan, 2012年7月18日 20
日

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~bioinfo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊谷 明哉 (KUMATANI, Akichika)
東北大学・大学院環境科学研究科・産官学
連携研究員
研究者番号：50568433

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし