別紙２

令和５年度　防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書
全固体電池の開発に向けた電極−電解質のナノ構造界面設計

令和６年５月

一般財団法人ファインセラミックスセンター

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、一般財団法人ファインセラミックスセンターが実施した令和５年度「全固体電池の開発に向けた電極-電解質のナノ構造界面設計」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、出力密度が得られることから、電気自動車、ハイブリッド自動車のほか、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの貯蔵用蓄電池など、安全で高性能な大容量蓄電池デバイスとして開発が強く求められている。また、電池の安全性の観点から、従来の有機電解液を用いない不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウム電池の開発が期待されている。

現在、高容量な電池の開発のために、5V 級の高電位正極材料（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ など）が開発されているが、有機電解液を用いると、充放電による高電圧側での電解液の分解や、正極からの電解液への酸素の溶解により電池の劣化が問題となっている。そこで、不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウム電池の開発が進めば、5V 級の高電位正極材料との複合化も可能となり、高容量の次世代電池開発が加速化できる。

固体電解質としては、Li_3PO_4 などの非晶質固体電解質、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZO）、$(Li,La)TiO_3$ (LLTO)、$(Li,La)NbO_3$（LLNbO)などの結晶性の酸化物系固体電解質および、硫黄系固体電解質、NACICON 型固体電解質などが開発されており、次世代全固体電池用には、より高性能かつ環境安定性に優れた酸化物系固体電解質の開発が期待されている。現状の有機電解液から固体電解質に置き換わるためには、固体電解質のイオン伝導度の向上、固体電解質内部の粒界抵抗の低減、簡便な電解質形成、また、固体電解質と電極界面における抵抗を低減するなどの界面構造設計が必須の課題である。

現状の酸化物系固体電解質は室温でのイオン伝導度が、10^{-5}～10^{-3} Scm^{-1} レベルと更なる伝導度の向上が課題となる。酸化物系固体電解質の探索は、多くの研究者が携わってきたにもかかわらず、依然としてイオン伝導度が 10^{-2} Scm^{-1} レベルの優れた酸化物系固体電解質は発明されていない。また、LLTO 多結晶の粒内（材料本来）のイオン伝導は、10^{-3} Scm^{-1} レベルのイオン伝導度が得られているが、多結晶体の場合は、粒界の存在により、10^{-5} Scm^{-1} 程度にまで低減する。
また、リチウムイオン伝導特性の評価手法は、電気化学イオンピーダンス法による巨視的なイオン伝導率の測定が行われているが、イオン伝導メカニズムを理解するためには、これらの界面抵抗の起源を明らかにする必要がある。すなわち、固体電解質材料の粒子内部、あるいは、粒界での結晶方位整合性などを直視化し、局所領域における伝導特性を評価することが不可欠である。また、理論計算により、イオン伝導に有効な界面の構築が設計でき、プロセスへ提案することができれば、高性能固体電解質の開発が加速化できる。さらに、正極、固体電解質、負極の複合化、積層化を進める上では、リチウムイオンの拡散方向の異方性を含めた電極内部の構造設計および電池材料の界面設計、制御が重要な課題である。電極—電解質界面における反応や、充放電による劣化機構、イオン伝導のメカニズムをミクロ、ナノレベルで解明することが可能になれば、電池の性能向上に有意な構造因子を特定化し、異相界面の最適な構造設計をプロセスにフィードバックすることが可能となる。

1. 委託業務の目的

1.1 研究課題の最終目標

本研究では、リチウムイオン電池の正極、固体電解質を作製し、これらを積層化することで、膜内部の構造や電極－電解質異相界面をナノレベルで解析し、イオン伝導メカニズムや界面抵抗支配因子などを解明し、最適プロセス条件を抽出することによって、高性能固体電池の設計指針を得ることを目的とする。

この目的に向けて、本研究課題では、構造を制御した電極－電解質異相界面を作製する。そのために、化学的に安定な酸化物固体電解質、正極の積層膜を作製し、Li イオンの脱挿入に優位な固体電解質-電極異相界面構造を設計する。また、構造解析およびイオン伝導特性評価により、界面におけるイオン伝導メカニズムについて検討する。 研究課題の最終目標を以下のように設定する。

(1)Li イオン伝導に優位な正極-固体電解質モデル界面の実現を目指す。

化学溶液法により、Li イオン伝導に優位な正極-酸化物固体電解質界面を作製する。正極材としては、高電位活物質の成膜の可能性について検討する。また、化学的に安定で、Li イオン伝導度が 10^{-3}～10^{-2} Scm^{-1} レベルの酸化物系固体電解質の作製を目指す。さらに、固体電解質内部の粒界界面やナノドメイン解析、電解質—電極異相界面構造を走査透過電子顕微鏡により、原子レベルで明らかにする。第一原理計算等による理論計算により、構造安定性、構造変位、欠陥構造等の形成メカニズムを解明することで、低抵抗界面実現のための最適な電極-固体電解質界面構造を検証する。

(2)構造制御型薄膜固体電池の作製を目指す。

構造制御した電極—固体電解質界面を有する全固体モデル電池を薄膜作製法により構築する。ここで、リチウムイオン二次電池用電極、酸化物系固体電解質の組成ならびに形成条件を決定し、電極－酸化物固体電解質の界面構造を 0．1nm 以下のオーダーで原子レベルの構造解析を進めるとともに、原子分解能の組成分析、状態分析を実施する。さらに、理論計算により、異相界面モデルを導出することで、全固体電池の高性能化のための電極—固体電解質の界面設計に役立たせる。

また、電極との界面抵抗が 100Ωcm^2 以下を目指すとともに、界面での充放電によるイオン伝導メカニズムを明らかにし、酸化物固体電解質を用いた全固体電池の界面ナノ構造の最適化を図る。

1.2　最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

（要素課題１－１）酸化物固体電解質の Li イオン伝導と構造との相関解析

リチウムイオン電池は、安全性あるいは、耐熱性の観点から、従来の有機電解液を用いない不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウム電池の開発が期待されている。不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウム電池の開発が進めば、5V 級の高電位正極材料との複合化も可能となり、高容量の次世代電池開発が加速化できる。そのためには、固体電解質のイオン伝導度の向上、固体電解質内部の粒界抵抗の低減、簡便な電解質形成、また、固体電解質と電極界面における抵抗を低減するなどの界面構造設計が必須の課題である。現状の酸化物系固体電解質は室温でのイオン伝導度が、10^{-5}～10^{-4} Scm^{-1} レベルと更なる伝導度の向上が課題となる[1,2]。そこで、イオン伝導度を 10^{-3}～10^{-2} Scm^{-1} レベルに向上させるためには、粒界抵抗などの界面抵抗を低減することなどが必要となる。

（要素課題１－２）構造制御した電極—固体電解質の界面設計

将来の高性能な全固体リチウムイオン電池の開発に向けて、イオン伝導パスの向上を意図した電極—固体電解質設計や、界面抵抗を低減するための複合化材料設計が必要となる。

また、全固体リチウムイオン電池開発のボトルネックとなっている『固体電解質－電極界面の抵抗の起源』については、未だ十分に明らかにされておらず、直接的な構造解析が必要である。

固体電解質が溶液法や塗布法など簡便な方法で作製することができれば、固体電池の積層化が可能となり、大容量の蓄電池の実現が期待される。そこで、化学溶液法（Chemical Solution Deposition method:CSD 法）等を用いて、固体電解質—電極構造界面を作製し、固体電解質内部の粒界界面やナノドメイン解析、電解質—電極異相界面構造を走査透過電子顕微鏡により、原子レベルで明らかにする。

また、第一原理計算による構造安定性、構造変位、欠陥構造の形成メカニズムを解明することで、低抵抗界面実現のための最適な電極-固体電解質界面を提案できる。

（要素課題２－１）構造制御型薄膜固体電池の試作

今後の全固体二次電池のプロセス設計を推進する上でも、『電極—固体電解質の異相界面設計と界面抵抗支配因子の解明』は、最重要な検討課題である。そこで、Li イオン拡散方位

に優位な酸化物系電解質、高電位電極活物質の積層膜をスピンコート法等で作製した全固体電池について、精密な電気化学特性を評価し、充放電による構造への影響、異相界面でのリチウムイオンの濃度変化など界面構造と特性との相関を解析する。さらに、理論計算により、エネルギー的に、Li イオン伝導に優位な方位を導出することで、全固体電池の高性能化のための電極—固体電解質の界面設計に役立たせる。

1.3 要素課題に対する実施項目及び体制

① 酸化物固体電解質および電極合成のための最適プロセス条件の抽出

（要素課題１－１）を実現するため、独自に開発した化学溶液法等を用いて(Li,La)TiO_3(LLTO)などの酸化物固体電解質、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)などの高電位型正極材料や $Li_4Ti_5O_{12}$ などの負極材料の単相合成技術を確立する。具体的には、出発物質として有機前駆体等を用いて、配位子交換反応を行うことで安定な錯体構造を有する前駆体溶液を調製する。これより抽出した前駆体について、赤外線分光分析（FT-IR）により分子構造を解析し、示差熱・重量変化測定（TG-DTA）により、熱分解挙動を解析することで、前駆体の反応挙動、電極、電解質材料の形成挙動を詳細に検討する。また、各焼成温度での結晶性をX 線回折（X-ray Diffraction: XRD）法により測定することで、結晶化挙動、結晶の格子定数を把握する。

② 構造制御した電極および固体電解質膜の作製

（要素課題１－２）を実現するため、前駆体溶液合成法を用いて調製した前駆体溶液を実用性の高いスピンコート法により、単結晶基板上に配向膜を成膜する手法を確立する。ここで、前駆体溶液は、合成目的とする金属元素を含む複数の金属アルコキシドを用いて反応させ、分子レベルで安定な錯体構造を形成させる。調製した前駆体溶液については、あらかじめ、前駆体粉末を抽出し、実施項目①により決定した結晶形成のための合成条件を応用し、薄膜化条件の最適化を進め、各種単結晶基板に成膜することで、活物質および固体電解質単相膜の作製を目指す。ここで、構造安定化されている前駆体膜を焼成することで、一般的な固相反応による合成法より低温からの単相の結晶を析出することが可能である。また、単結晶基板上に前駆体溶液を成膜、焼成することで、配向性の優れた正極膜や固体電解質膜の作製が期待できる。そこで、特にリチウムイオンの伝導方向を制御した固体電解質の設計を進める。作製する正極膜および固体電解質膜の配向度は、90%以上を目指す。Li イオン移動に有利な方位を成長させるような配向膜を形成するために、基板－膜界面整合条件、熱処理条件を精密に制御して、構造制御膜が得られる最適条件を見出す。本プロセスの最適条件を見出すために、XRD 法及び、実施項目④に示す構造解析を繰り返し行いつつ材料設計指針を得る。

さらに、固体電解質—電極構造界面を作製し、固体電解質内部の粒界界面やナノドメイン解析、電解質—電極異相界面構造を走査透過電子顕微鏡により、原子レベルで明らかにする。正極材としては、現在用いられていない高電位活物質および容量の大きなリチウム過剰系活物質の可能性を検討する。これにより飛躍的なエネルギー密度の向上が期待できる。

③ 構造制御型薄膜固体電池の試作

電極や固体電解質が溶液法や塗布法などプロセス的にも簡便な方法で作製することができれば、固体電池の積層化が可能となる。正極材料と固体電解質の界面を設計する場合、正極活物質から固体電解質へ、リチウムイオンが拡散しやすい構造を考える必要がある。そこで、正極材料と、固体電解質の複合体形成過程について検討し、最も安定性に優れた複合界面形成を目指す。これらの異相界面は、固体電解質と、電極の組み合わせにより最適な界面を形成する必要がある。

この構造設計については、実施項目④の理論計算により、最適な界面形成のための候補材料を選定する。また、Li イオン移動に有利な方位を成長させるような方位制御型電解質膜を形成するために、実施項目②で得られた知見を応用し、基板－膜界面整合条件、熱処理条

件を精密に制御して、構造制御膜が得られる最適条件を見出す。そして、設計した電極—固体電解質界面を有する全固体モデル電池を薄膜作製法により構築する。

本プロセスの最適条件を見出すために、原子レベル（空間分解能：0.08nm）でリチウムイオンの配列を直視化できる、実施項目④に示す STEM によるナノ構造解析を繰り返し行いつつ材料設計指針を得る。また、作製した固体電池については、実施項目⑤について、電気化学反応解析を実施する。電極界面の抵抗の評価は主に電気化学的手法を用いて行い、界面抵抗 100Ωcm^2 以下を目指す。

④ リチウムイオン電池材料のナノ構造解析

構造制御した全固体リチウムイオン電池の、膜内部の結晶構造、配向性、ドメイン構造を解析するとともに、電極－固体電解質界面での結晶構造、界面の整合性、相安定性について検討する。酸化物系固体電解質上に作製したリチウムイオン二次電池用電極膜の組成ならびに形成条件を決定し、電極膜－基板界面構造を原子レベルで把握する。

固体電解質・正極界面における界面抵抗の起源を原子分解能レベルでの構造解析により解明し、リチウムイオンが動きやすい界面構造を形成させるのに必要な知見を得る。リチウムイオン二次電池において、リチウムイオン伝導性は、リチウムイオン伝導体の結晶構造や、結晶方位、粒界、界面、空孔など原子レベルの構造に大きく影響される。原子レベルの構造解析には、収差補正器を搭載した走査透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)法を用いる。

STEM では、0.1nm 以下に絞った電子プローブを薄膜試料上で走査し、各プローブ位置における散乱電子を試料下部の環状検出器で収集し、プローブの走査と同期させてモニター上に像を形成することで、原子レベルの構造解析が可能となる。STEM 像は、異なる検出器を用いることで特徴的なコントラストを結像できる。高角度に散乱された電子を検出する High-Angle Annular Dark Field（HAADF）法では、原子番号 Z のおよそ 2 乗に対応した像コントラストを得ることができるため、Fe(Z=26）や P(Z=15）などの重元素の観察が可能となる。一方、低角度（11-22mrad）に散乱された電子を結像する Annular Bright Field（ABF）法は、リチウムや酸素などの軽元素から重元素まですべての元素を同時に観察できる画期的な手法である。また、STEM 法では原子分解能レベルでの観察像（HAADF-STEM 像）を得ることができるとともに、電子エネルギー損失分光法（Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS）による局所領域での電子状態解析や、ナノ電子プローブを用いた局所組成分析（エネルギー分散型Ｘ線分光法、 Energy Dispersive Spectroscopy：EDS）が可能となる。これらの解析手法を組み合わせた構造解析により、界面における金属イオンの分布や遷移金属の価数状態を検出することにより、最適な界面設計が可能となる。

本研究では、作製したモデル材料に対して STEM-EELS 法による構造解析を実施し、微視的な視野から充放電による電池特性劣化メカニズムを明らかにし、各種格子欠陥・界面の原子構造・電子状態の本質を理解する。高イオン伝導や低抵抗界面実現のために最適な内部構造、基板-固体電解質界面の設計指針を確立するとともにこれをプロセス条件へフィードバックする。

また、酸化物系固体電解質上に作製したリチウムイオン二次電池用電極膜の組成ならびに形成条件を決定し、いまだ実現していない電極膜－酸化物固体電解質の界面構造を 0.1nm 以下のオーダーで原子レベルの構造解析を進めるとともに、原子分解能の組成分析、状態分析を実施する。また、界面での充放電によるイオン伝導メカニズムを明らかにし、酸化物固体電解質を用いた全固体電池の界面ナノ構造の最適化を図る。上述するように、全固体電池の実用化のためには、固体電解質と電極活物質間で形成される異相界面の抵抗低減が必要不可欠である。そのためには異相界面におけるリチウムイオンの移動現象を最適化する必要がある。界面における物質拡散を支配する材料学的因子を解明することを目的として異相界面モデルを対象とした第一原理計算等を実施し、界面形成エネルギーや界面近傍の特異的な化学結合状態、電子構造を電子論レベルで解析する。またリチウムイオンの拡散経路や移動エネルギーを遷移状態探索により定量的に評価することを目指す。

⑤ リチウムイオン電池材料の電気化学反応解析

酸化物固体電解質のイオン伝導評価、固体電解質－電極モデル界面の抵抗計測及び全固体電池の電気化学挙動解析を行う。電池挙動に及ぼす界面の影響、特に抵抗の大きさの評価を精密に行う。プロセス制御により作製した酸化物系固体電解質では、10^{-3}～10^{-2} Scm^{-1} の Li イオン伝導度が得られることを目指す。

積層膜のイオン伝導特性および界面抵抗の評価には主として交流インピーダンス法により測定する。薄膜固体電池の微細な膜表面の電気化学測定を行うため、プロービング針を搭載したシステムを利用し、精密な測定法の確立を進める。また、イオンの移動度(拡散係数)、電気化学的安定性の評価についても行い、プロセス、微構造との相関性について解析を行う。

⑥ プロジェクトの総合的推進

プロジェクトの全体の連携を密にしつつ円滑に運営していくため、技術検討会を 1 回/2 か月で開催し、参画メンバーの連携、調整に当たる。プロジェクト全体の進捗状況を確認しつつ、調査などを進めながら、計画の合理化を検討し、プロジェクトの推進に資する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本研究では、リチウムイオン電池の正極、固体電解質を作製し、これらを積層化することで、膜内部の構造や電極－電解質異相界面をナノレベルで解析し、イオン伝導メカニズムや界面抵抗支配因子などを解明し、最適プロセス条件を抽出することによって、高性能固体電池の設計指針を得ることを目的とした。以下の2つの最終目標について達成度を記載する。

（1）Li イオン伝導に優位な正極-固体電解質モデル界面の実現

・化学溶液法により、正極、負極、固体電解質の合成手法を確立した。

・化学溶液法により、Li イオン伝導に優位な正極-酸化物固体電解質界面を作製することができた。正極活物質としては高電位活物質である $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 配向膜の成膜を実現し、正極薄膜の配向度は 98%以上と、目標値以上を達成した。

・配向度が 98%の配向性に優れた固体電解質薄膜の作製に成功し、目標値以上を達成した。固体電解質内部の粒界界面やナノドメイン解析、電解質—電極異相界面構造を走査透過電子顕微鏡により、原子レベルで明らかにした。

・CRLP 構造計算より、低抵抗界面実現のための最適な電極-固体電解質界面構造を検証した。

・化学的に安定で、Li イオン伝導度が $10^{-3}Scm^{-1}$ レベルの酸化物系固体電解質の作製に成功した。

・第一原理計算等による理論計算により、$Li_{3x}La_{(2/3-x)}TiO_3$（LLTO）酸化物固体電解質の原子構造モデルを決定し、Li イオンの伝導経路を明らかにすることに成功した。また、ドメイン境界構造モデルを作成し、機械学習ポテンシャルの分子動力学シミュレーションを実行することで、有限温度での Li イオンの拡散挙動を検討し、ドメイン境界が Li イオン伝導の抵抗となることを検証した。

（2）構造制御型薄膜固体電池の作製

・構造制御した電極—固体電解質界面を有する構造制御型薄膜固体電池を薄膜作製法により、構築した。作製した薄膜固体電池、および薄膜積層固体電池の電極および酸化物固体電解質の内部構造、および界面構造を走査透過型電子顕微鏡により解析した。電気化学特性評価と微細構造解析より、電流印加による界面抵抗の起源を明らかにすることに成功した。

・電極—固体電解質の界面抵抗は、400Ωcm^2と目標値は達成できなかったが、今後さらにプロセス等の改善により低減化は可能であると考える。

3.　委託業務における研究の方法及び成果

3.1　酸化物固体電解質および電極合成のための最適プロセス条件の抽出

3.1.1 正極材料の合成

正極材料の候補材として、スピネル構造を有する$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$を選択した。図3.1.1.1にその構造モデルを示す。$Li\mathit{M}_2O_4$系（M=Mn,Ni,Co）スピネル構造型正極の場合、Liイオンは、[111]方向に3次元に拡散することが知られている。特に、Ni添加型の$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)は、5V級の高電位正極材料として、固体電解質との複合化が可能となることからその応用が期待されている。

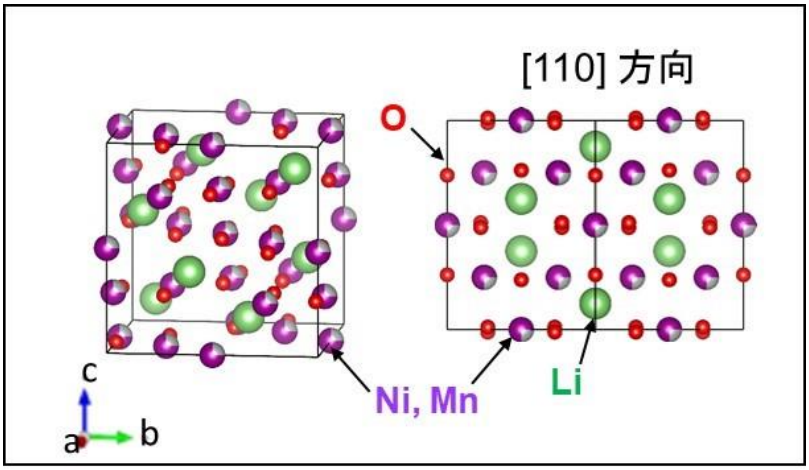


図 3.1.1.1　LNMO の結晶構造モデル。
(Ni,Mn)サイトは部分的に占有されている。

そこで、本研究では、正極材としてLNMO系を選定し、前駆体溶液法を用いてLNMO正極の作製手法について検討した。まず、LNMO前駆体粉末の作製法を以下に示す。リチウム、マンガンのアルコキシドを出発原料として、メトキエタノール溶媒にそれぞれ溶解し、窒素中で還流することで配位子交換反応を行う。反応により得られた2種類のリチウム前駆体溶液およびマンガン前駆体溶液とニッケルメトシエトキサイド - メトキシエタノール溶液を混合、反応させることでLNMO前駆体溶液を調製した。

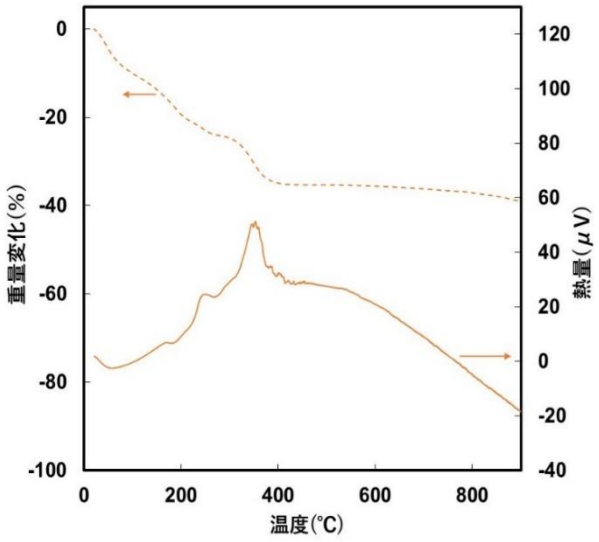


図 3.1.1.2　LNMO 前駆体の TG-DTA。

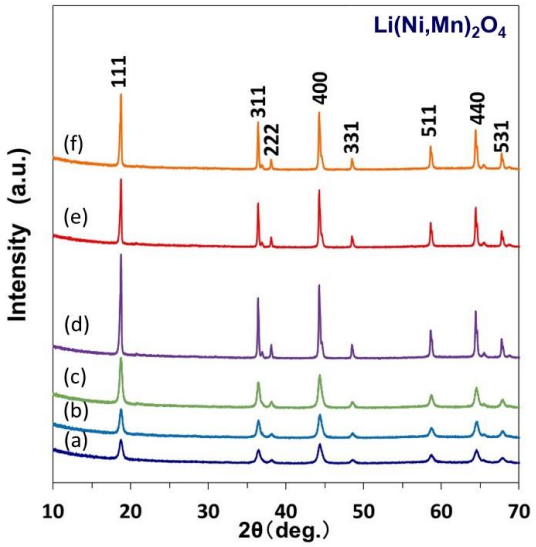


図 3.1.1.3 各焼成温度で焼成した LNMO 粉末の XRD パターン(a)650℃、(b)680℃、(c)700℃、(d) 830℃、(e)850℃、(f)860℃。

次に、ロータリーエバポレーターを用いて、LNMO前駆体溶液より溶媒を留去し、乾燥することで、LNMO前駆体粉末を得た。このLNMO前駆体粉末について、示差熱・重量変化測定（TG-DTA）により、熱分解挙動を解析した結果を図3.1.1.2に示す。有機成分のメトキエトキシ基の末端のCHx基等が250℃以上で脱離し、さらに、約350℃で重量減少に伴う発熱ピークが観測されることから、配位子の脱離に伴うアモルファスネットワークの形成、LNMOの結晶化が進むと考えられた。そこで、前駆体粉末を酸素中、650℃～860℃の各温度で、3時間の熱処理を行い、各試料について、XRD法により測定した結果を図3.1.1.3に示す。各温度で熱処理した試料のXRDパターンのピークは、図3.1.1.3（f）に示すようにLNMOの各指数に帰属された。したがって、[Li-Mn-Ni-O]前駆体を650℃以上で熱処理することでLNMO粉末を合成できることが分かった。今回、700℃で熱処理した試料では、格子定数が8.166Åであることから、規則相であり、850℃で熱処理した試料では、格子定数が8.179Åであることから、不規則相であることが予想されるが格子定数の値の差がわずかであるため相同定が難しい。この結晶相を判別するには、FT-IR法を併用することが有効である。LNMO規則相のFT-IRスペクトルでは、624cm^{-1}のピークに比べ589cm^{-1}のピーク強度が高いことが報告されている[1,2]。図3.1.1.4に、700℃から860℃で熱処理したLNMO前駆体粉末のFT-IR測定結果を示すが、700℃～730℃で熱処理した試料では、589cm^{-1}のピーク強度が高いことから、規則相が得られていることが明らかになった。

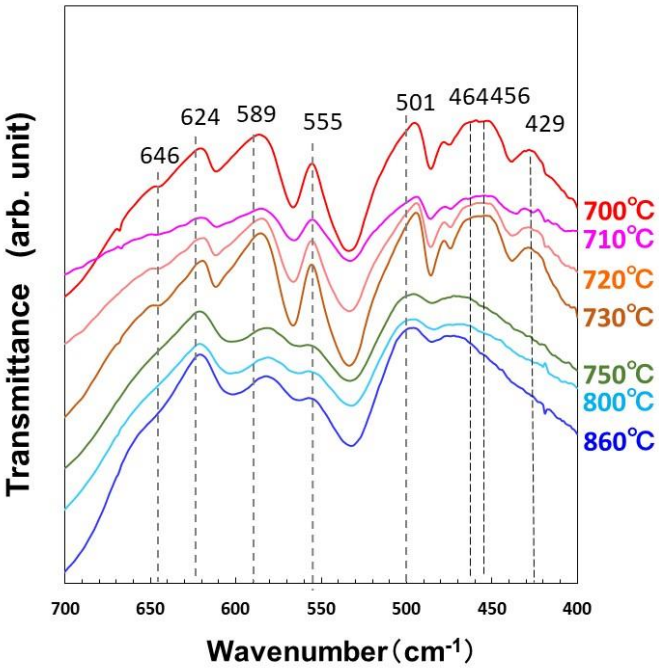


図 3.1.1.4 700℃から 860℃で熱処理した LNMO 前駆体粉末の FT-IR 測定。

3.1.2 負極材料の合成

負極材料の候補材として、図3.1.2.1に示すようなスピネル構造を有する$Li_4Ti_5O_{12}$(LTO)を選択した。LTO負極も、スピネル構造から成り、Liイオンの拡散は3次元に拡散することが知られている。

前駆体溶液法を用いてLTO負極の作製手法について検討した。まず、LTO前駆体粉末の作製法を以下に示す。リチウム、チタンのアルコキシドを出発原料として、エトキシエタノール溶媒にそれぞれ溶解し、窒素中で還流することで配位子交換反応を行う。反応により得られた2種類のリチウム前駆体溶液およびチタン前駆体溶液とエトキシエタノール溶液を混合、反応させることでLTO前駆体溶液を調製した。

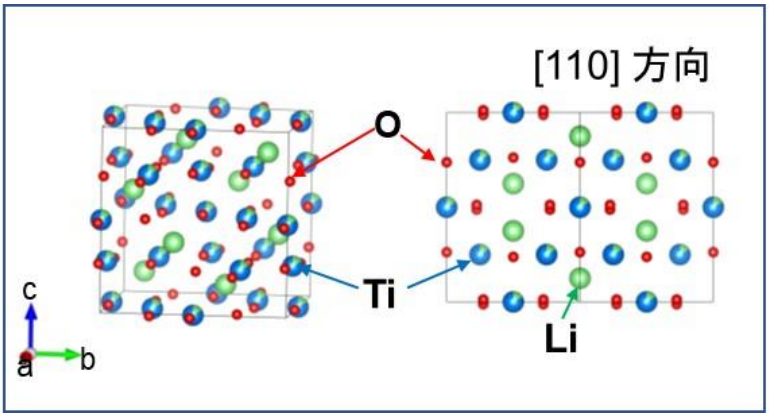


図 3.1.2.1　LTO 負極の結晶構造モデル。

次に、ロータリーエバポレーターを用いて、LTO前駆体溶液より溶媒を留去し、乾燥することで、LTO前駆体粉末を得た。このLTO前駆体粉末について、TG-DTAにより、昇温速度5℃/minで、熱分解挙動を解析した結果を図3.1.2.2に示す。有機成分のエキエトキシ基の末端のCHx基等が250℃以上で脱離し、この重量減少に伴う発熱ピークが260℃で観測されることから、配位子の脱離に伴うアモルファスネットワークの形成、LTOの結晶化が順次進むと

考えられた。そこで、前駆体粉末を昇温速度2℃/minで加熱し、酸素中、600℃、650℃、700℃の各温度で、3時間の熱処理を行った。各温度で熱処理した試料のXRDパターンのピークは、図3.1.2.3に示すように600℃では、LTOの結晶化が進むが、低温では、一部アナターゼ型のTiO_2が副相として形成し、650℃では、ルチル型TiO_2に変化する。一方、700℃での熱処理試料では、LTOの単相が生成した。

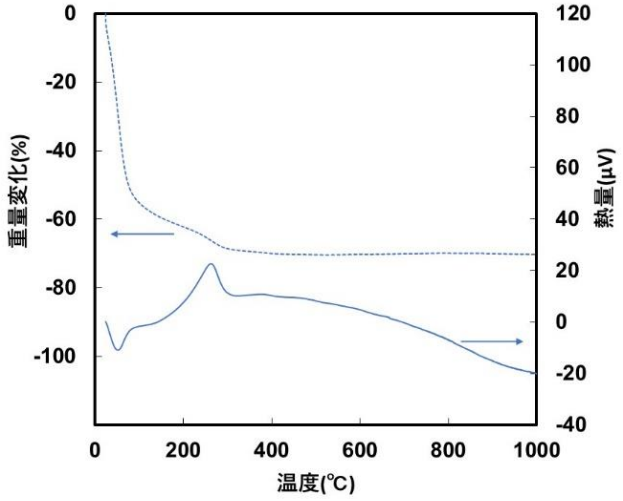


図 3.1.2.2　LTO 前駆体試料の TG-DTA。

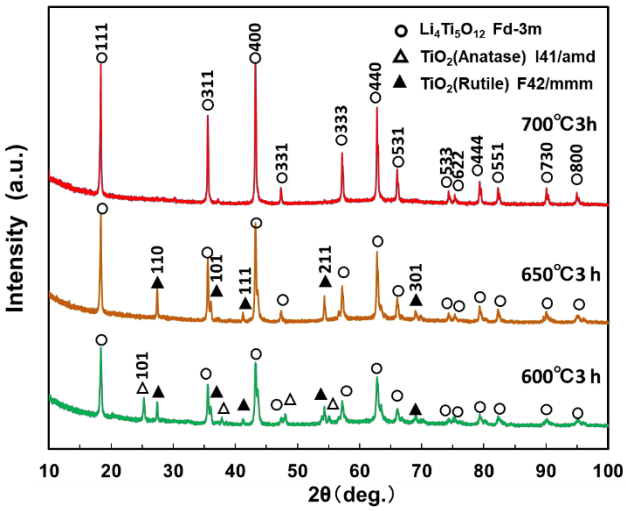


図 3.1.2.3　LTO 負極の XRD パターン。

3.1.3 酸化物固体電解質材料の合成

本研究では、酸化物固体電解質として、LLTO と LLNbO について詳細な検討を行った。LLTO の単位セル（平均結晶構造）は、図 3.1.3.1 に示すように、ペロブスカイト型構造の La が A サイト、Ti が B サイトに配位しており、格子定数が、$a = b = 0.387$nm $c = 0.774$nm の擬正方晶モデルからなる。Li は、A サイトの La の空孔に配位し、La が多い A2 層と、La の少ない A1 層から形成されていることから、Li^+ イオンは、A1 層を ab 面内に二次元拡散することが知られている。

一方、LLNbOでは、図3.1.3.2に示すように、ペロブスカイト型構造のLaがAサイト、NbがBサイトに配位しており、La は、A1サイトのみ配位し、A2サイトは空孔となっている。格子定数が、$a \approx b = 0.391$nm $c = 0.790$nmの斜方晶系である。Li^+ イオンは、LaA1サイトをab面内に二次元拡散することで、Liイオン伝導が発現する。

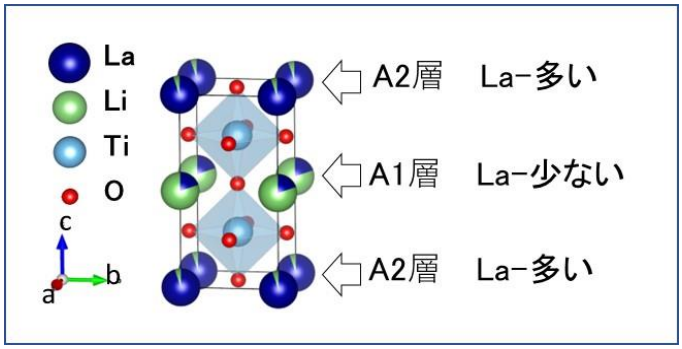


図3.1.3.1　LLTO固体電解質の結晶構造モデル。（Li,La）サイトは部分的に占有されている。

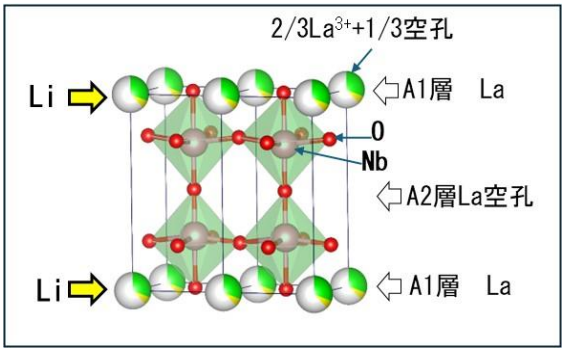


図 3.1.3.2 LLNbO 固体電解質の結晶構造モデル。（Li,La）サイトは A1 相のみ占有されている。

このように、LLTOおよび、LLNbOでは、Li^+ イオンが、ab面内に二次元拡散するため、方位を制御した固体電解質を設計することで、理想的なイオン伝導特性が発揮できると考えられる。そこで、一方向凝固法により、LLTOバルク単結晶および$La_{(1-x)/3}Li_xNbO_3$（LLNbO）バルク単結晶

[3] を作製した。

また、方位を制御したLLTO固体電解質薄膜を作製するため、化学溶液法等を用いた合成手法を以下のように検討した。

出発原料として、リチウム、ランタン、チタンのアルコキシドを脱水エトキエタノール溶媒にそれぞれ溶解し、窒素中において還流することで配位子交換反応を行った。得られた3種類の前駆体溶液を、さらに混合、反応させることでLi-La-Ti-O前駆体溶液を調製した。次に、ロータリーエバポレーターを用いて、Li-La-Ti-O前駆体溶液より溶媒を留去し、乾燥することで、LLTO前駆体粉末を得た。

このLLTO前駆体粉末について、示差熱・重量変化測定（TG-DTA）により、熱分解挙動を解析した結果を図3.1.3.3に示す。有機成分のエトキエトキシ基の末端のCHx基等が280℃～300℃で脱離し、さらに、約560℃で、LLTOのアモルファス化、結晶化が進むと考えられた。そこで、前駆体粉末を酸素中、600℃～1000℃の各温度で、10時間酸素気流中にて熱処理を行い、結晶性をX線回折法により測定した結果を図3.1.3.4. に示す。1000℃で焼成した試料のXRDパターンより、2θが32.66°、40.28°、46.92°、58.30°、68.49°に観測されるピークは、*P4/mmm*構造のLLTOの指数が110、112、200、212、220、310にそれぞれ帰属され、LLTOの単相合成化が可能となった。また、回折ピークの半価幅から、シェラーの式を用いて、平均結晶子径を求めることができる。そこで、600℃、830℃の各温度で焼成したLLTO粉末の平均結晶子径を求めると、それぞれ12.5nm、24.4nmであり、Scanning Electron Microscopy（SEM）による観察結果からも低温で微粒子が作製できることが確認できた。

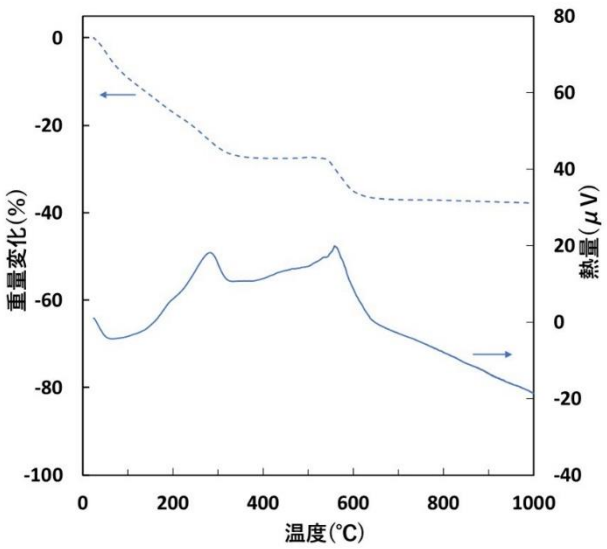


図 3.1.3.3　Li-La-Ti-O 前駆体の TG-DTA。

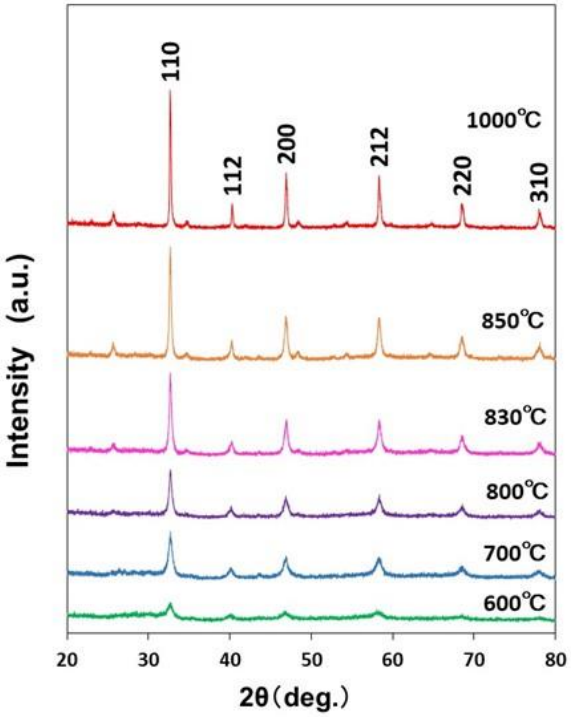


図 3.1.3.4. 各温度で焼成した Li-La-Ti-O 焼成粉末の XRD パターン。

3.2　構造制御した電極および固体電解質膜の作製

3.2.1 電極膜の作製

正極膜は、全固体化に有利な高電位材料であるLNMOを選択した。3.1.1項で調製したLNMO前駆体溶液を、Pt/Al_2O_3基板上にスピンコート法で成膜し、規則相を形成する900℃で熱処理を行った。ここで、Pt/Al_2O_3基板は、Al_2O_3基板（0001）上にスパッタ法によりPt（111）膜を成膜して用いた。図3.2.1.1に熱処理したLNMO膜のXRD測定結果を示す。Pt(111)/ Al_2O_3(0001)基板に対して、LNMOの111の指数のピーク強度が高いことから、LNMO（111）優先配向膜が形成されていると考えられる。

LNMO(111) 面の配向度は、XRDパターンのピーク強度から以下の式１のLotgering 法により計算する、Lotgering配向度Fとして求めた。ここで、ρは、薄膜試料のΣI（111）/ΣI（hkl）、ρ_0は、多結晶試料のρ値にあたる。単結晶では、F=1、無配向多結晶ではF=0となる。作製したLNMO

膜の配向度は、F=0.99であり、99%の配向度であった。

$$F = \frac{(\rho - \rho_0)}{(1 - \rho_0)} \qquad \cdots\cdots(1)$$

また、Au/Al_2O_3基板上に、3.1.2項で調製したLTO負極前駆体溶液を用いて、スピンコート法によりLTO負極前駆体膜を成膜し600℃、650℃、700℃で酸素中熱処理した。図3.2.1.2 (a),(b),(c)はそれぞれ700℃、650℃、600℃で熱処理したLTO薄膜のXRDパターンを示すが、図3.2.1.2（d）の基板由来のAl_2O_3（0001）、Au（111）以外に、LTOの（111）面に由来するピークのみが観察されたことから、LTOの111面配向膜が形成していることが明らかになった。さらに、各温度で熱処理したLTO膜の配向度を、計算した結果、いずれもF=0.99となり、配向度は99%以上と（111）面の配向性に優れたLTO膜の作製に成功した。

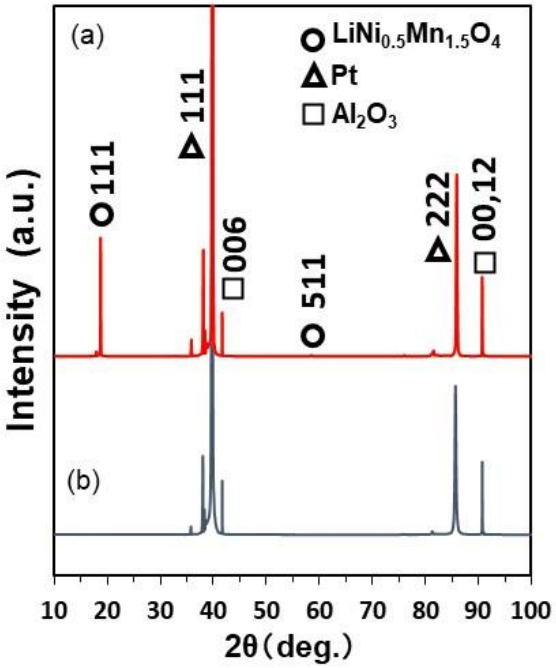


図3.2.1.1　LNMO膜のXRDパターン。

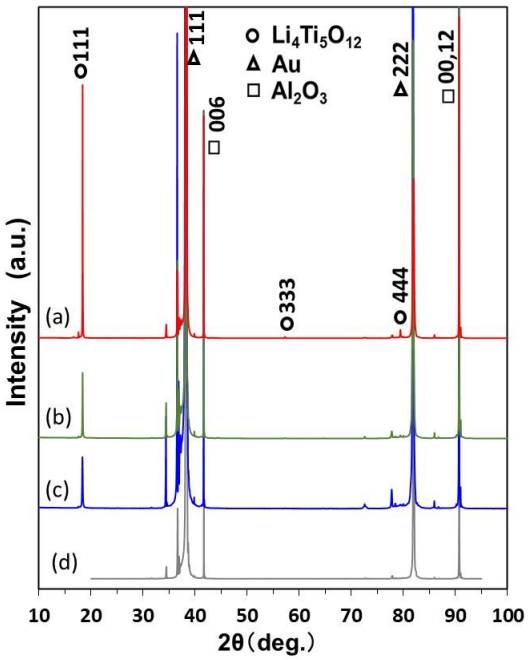


図3.2.1.2　LTO膜のXRDパターン。

3.2.2 固体電解質膜の作製

LLTO酸化物固体電解質は、図3.1.3.1でも述べたように、AサイトのLaの空孔の一部にLiが配位し、Laが多いA2層と、Laの少ないA1層から形成されていることから、Li^+ イオンは、A1層をab面内に二次元拡散する。したがって、Liイオン伝導には、方位を制御した膜作製をする必要がある。固体電解質のイオン伝導評価は、膜の上下方向に電位をかけるため、Liイオンが拡散するab面が、基板面に平行にならないように設計した。

そこで、モデル基板として、（111）面が配向したSTO単結晶基板上に、3.1.3項で調製したLLTO前駆体溶液をスピンコート法により成膜し、830℃、850℃で熱処理した場合のXRD測定結果を図3.2.2.1に示す。224面が優先配向したLLTO膜が形成できることが確認できた。また、界面構造については、3.4.1項にて微細構造を詳細に解析し、配向性を検証した。固体電解質配向膜のイオン伝導を測定するためには、基板に集電体が必要である。そこで、絶縁体であるAl_2O_3基板(0001)上に

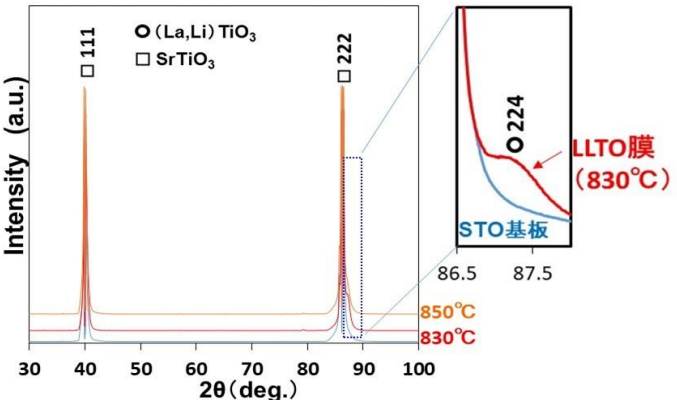


図 3.2.2.1　STO 基板上に成膜した LLTO 膜の XRD パターン。

Au（111）配向膜をスパッタ後、LLTO前駆体溶液を用いて、スピンコート法により、LLTO前駆体膜を成膜し、830℃で熱処理することで、LLTO膜を作製した。図3.2.2.2は、膜試料のXRDパターンを示しているが、LLTO（112)面が配向した膜が形成していることが分かった。配向度は、96%であり、目標は達成できた。

さらに、Al_2O_3基板(0001)上にPt膜を成膜し、同様にLLTO前駆体膜を成膜し、830℃、870℃、900℃で熱処理することで、LLTO膜を作製した。試料のXRDパターンを図3.2.2.3に示す。LLTOの112面が配向した膜が形成していることが分かった。熱処理温度の上昇に従って、配向度は向上し、870℃で熱処理したLLTO膜では、配向度は、98%であり、配向性の優れたLLTO膜を作製することが可能となった。LLTO固体電解質膜の断面の微細構造については、3.4.4項で詳細に説明する。

以上より、本項では、化学溶液法を用いて調製した前駆体溶液をスピンコート法により、Pt/Al_2O_3基板などの上に成膜し熱処理することで、配向膜の作製手法を検討した結果、配向性の優れた正極、負極あるいは、固体電解質膜の成膜が可能となった。

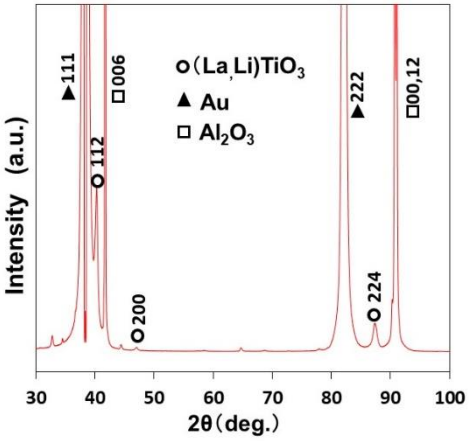


図3.2.2.2 Au基板上に成膜したLLTO膜のXRDパターン。

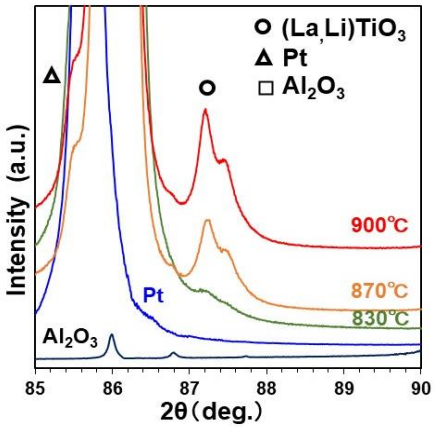


図3.2.2.3 各熱処理温度でのLLTO膜のXRDパターン。

さらに、固体電解質-電極のモデル界面を形成させるため、酸化物固体電解質である$La_{(1-x)/3}Li_xNbO_3$（LLNbO）単結晶[3]上に、LNMO正極膜を作製した。ここで、LLNbOでは、図3.1.3.2に示すように、001面内をリチウムイオンが拡散するので001面が膜面に平行にならないように基板面を考慮する必要がある。そこで、今回は、LLNbO基板面を(112)面とし、LNMOの111面が配向するようなLNMO膜の成膜法を検討した。単結晶基板上に、エピタキシャル膜や配向膜などの異相界面を形成させる場合、基板と膜の格子不整合性εが小さいほど、配向性に優れた膜が形成できる可能性が高い。化学溶液法で成膜した場合、格子不整合性が数%の場合、配向膜が形成できる可能性が高くなる。LNMO膜とLLNbO基板との格子不整合性は、基板の格子定数a_{sub}と、膜の格子定数a_{film}から$\varepsilon=|a_{sub}-a_{film}|/a_{sub}$ の式として求めることができ、約4%であった。そこで、LNMO配向膜の形成を目指してLLNbO基板への成膜実験を行った。

（112）面が配向したLLNbO固体電解質単結晶基板上に、化学溶液法により調製したLNMO前駆体溶液を用いてスピンコート法で成膜し650℃、酸素中にて熱処理を行った。図3.2.2.4 (a),(b)に、それぞれ、LNMO膜／LLNbO基板およびLLNbO基板面のXRDパターンを示す。図3.2.2.4 (a)では、LNMOの（111）、（222）面に由来する回析ピーク強度が大きく観測されること、また、（111）配向度も98%であったことから、固体電解質上に正極の配向膜を作製することに成功した。図3.2.2.4 (c)には、LNMO膜表面の走査型電子顕微鏡（SEM）像を示すが、粒子径が50-100nmの粒子が積層していた。このLNMO正極配向膜／LLNbO基板の断面の微細構造については、3.4.2項で詳細に説明する。以上より、化学溶液法により、Liイオン伝導に優位な正極-酸化物固体電解質界面を設計することができ、目標を達成することができた。

また、負極についても、同様に、LLNbO基板上に、LTO前駆体溶液を用いてスピンコート法により成膜、焼成することでLTO負極膜を成膜した。LTO膜／LLNbO基板およびLLNbO基板面のXRDパターンとSEM像を図3.2.2.4(d)、(e)、(f)に示す。図3.2.2.4(d)では、基板由来のピーク以外に、LTO(111)面に対応する回折ピーク強度が高く、配向度も、93%であることから、配向性に優

れたLTO負極膜が形成されていることが分かった。SEM像より、LTOの粒子径は、20～100nmのサイズで広く分布しており緻密膜が形成されていた。

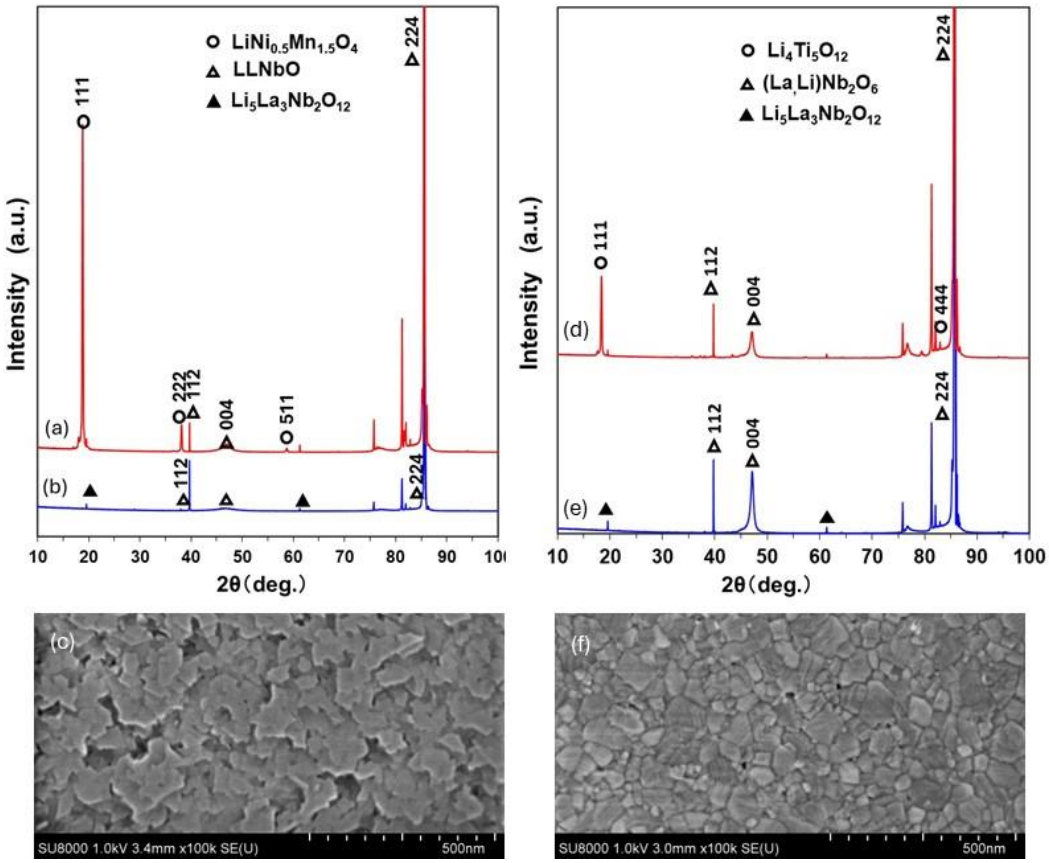


図3.2.2.4（a）LNMO膜／LLNbO基板、（b)LLNbO基板のXRDパターン、（c）LNMO膜／LLNbO基板のSEM像、（d）LTO膜／LLNbO基板、（e）LLNbO基板のXRDパターン、および（f）LTO膜／LLNbO基板のSEM像。

3.3　構造制御型薄膜固体電池の試作

3.2 節において、電極や固体電解質が溶液法や塗布法などプロセス的にも簡便な方法で作製することが可能となった。そこで、これらの技術を応用して、固体電池の積層化を目指したモデル固体電池の試作に取り掛かった。正極材料と固体電解質の界面を設計する場合、正極活物質から固体電解質へ、リチウムイオンが拡散しやすい構造を考える必要がある。そのために、図 3.3.1.1 に示すような薄膜固体電池と、薄膜積層型固体電池の二種類のモデル固体電池の作製について検討した。薄膜固体電池では、112 面に配向した LLNbO 固体電解質基板の両端に、LNMO 正極、および LTO 負極膜をスピンコート法で成膜し、焼成した。

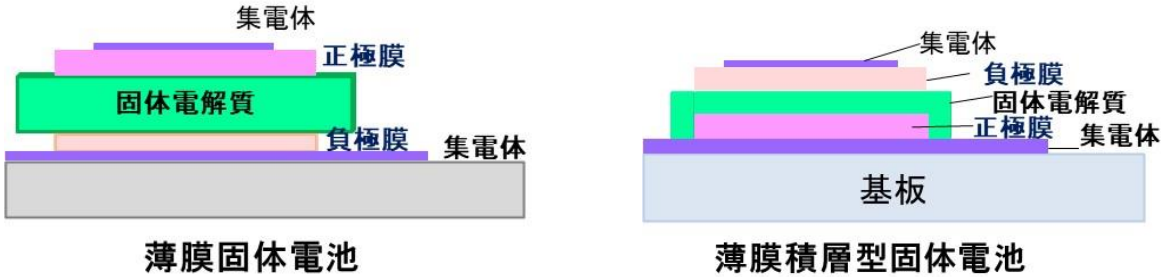


図3.3.1.1　全固体電池の模式図。

図 3.3.1.2 に薄膜固体電池の(a)正極膜および（b）負極膜の XRD パターンを示す。LNMO 正極膜は、図 3.2.1.1(a)と同様に、LNMO（111）面が配向した膜が作製できた。一方、LTO 負極

膜では、LTO と、TiO_2 の多結晶膜から形成されていることが判別できた。これは、LLNbO 基板上に、LTO 膜を積層する際に、マスクを用いて製膜するが、前駆体溶液をスピンコートする際に、前駆体コーティング膜が厚かったため、基板直上での LTO 膜の配向成長以外に、ランダムな結晶核成長が進んだためと考えられる。この試料の負極膜側を、Pt 集電体をスパッタしたガラス基板上に固定し、対極の正極側にも、Pt の集電体をスパッタ法により製膜して図 3.3.1.1 に示すような薄膜固体電池を作製した。一方、薄膜積層型固体電池では、(0001)面配向したサファイア単結晶基板上(Al_2O_3(0001)と示す)に Pt をスパッタ法により製膜し、その上に、LNM 正極膜をスピンコート法で成膜、焼成し、同様の成膜法により、LLTO 固体電解質膜、LTO 負極膜を積層化した。ここで、正極膜は、730～900℃、固体電解質膜は 800℃～870℃、負極は 650℃でそれぞれ焼成を行った。図 3.3.1.3 に薄膜積層型固体電池の(a) Pt(111)膜／Al_2O_3(0001)

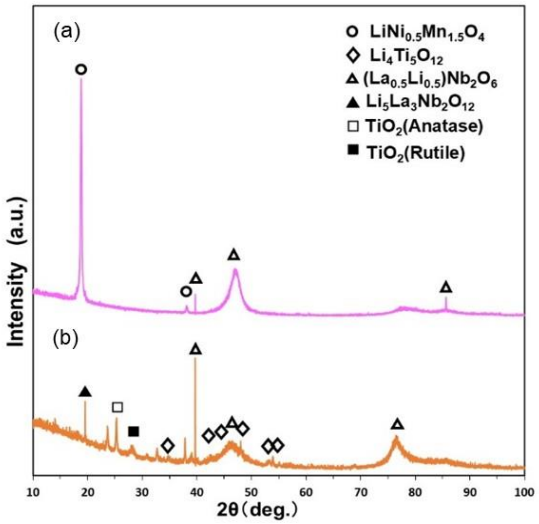


図3.3.1.2　薄膜固体電池のXRDパターン。

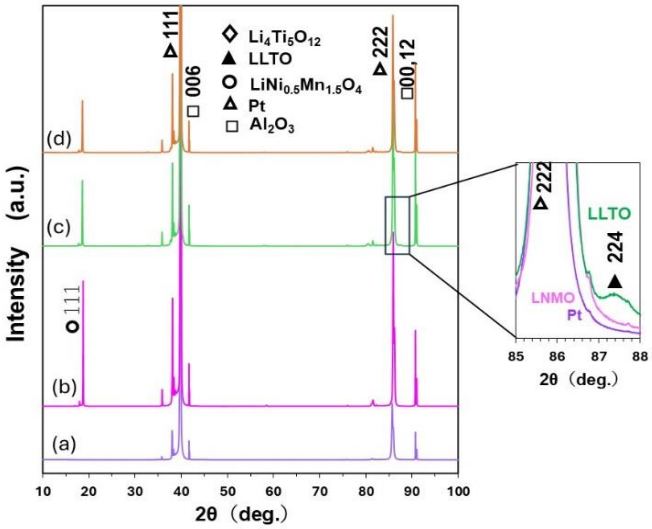


図3.3.1.3薄膜積層型固体電池のXRDパターン。

基板、(b)正極膜、(c)固体電解質膜、および（d）負極膜の XRD パターンを示す。図 3.3.1.3(a)より、Al_2O_3(0001)基板上に Pt(111)が配向した膜が作製でき、さらに積層した正極膜は図 3.3.1.3(b)に示すように、LNMO(111)面が配向していた。LLTO 膜についても、図 3.3.1.3(c)の 2θ＝85-88°の範囲の拡大図に見えるように、LLTO（224）面が優先的に配向している傾向がみられた。最表面の LTO 膜は、多結晶膜であった。

薄膜積層型固体電池の各成膜表面形態を反射電子像により観察した結果を図 3.3.1.4 に示す。図 3.3.1.4(c)は、LNMO 正極膜表面の反射電子像であるが、LNMO の粒子径は、0.5－2μm と、900℃で粒成長した膜が観察された。ここで、LNMO 最表面層が場所によって高低差があることが想定されたため、LLTO 固体電解質膜は、870℃で焼成を行った後、650℃の低温で焼成し、約 50nm の粒子を析出させることで膜最表面を平滑化させた。この上に、製膜した LTO 膜の反射電子像より、粒子径が 100nm 以下の微細な粒子が形成した（図 3.3.1.4(a)(d)）。

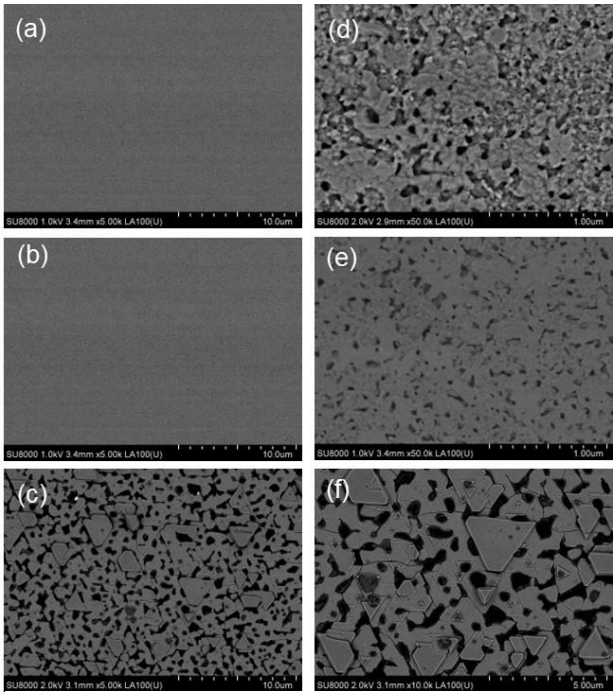


図3.3.1.4 薄膜積層型固体電池の(a)負極膜表面、(b)固体電解質膜表面、(c)正極膜表面、(d)、(e)、(f)は、それぞれの拡大像。

3.4　リチウムイオン電池材料のナノ構造解析

3.2 節および 3.3 節で示した前駆体溶液合成法を用いて作製したリチウムイオン電池材料について、薄膜の断面観察試料を FIB 法などにより調製し、STEM-EELS 法を用いた原子レベルでの構造解析を行った。

3.4.1 正極薄膜の微細構造解析

LNMO 正極前駆体溶液合成法を用いた配向制御の予備検証として $SrTiO_3$（111）基板上に作製した LNMO 膜の解析を実施した。集束イオンビーム(Focused Ion Beam :FIB)法により TEM 試料を作製し断面方向からの STEM 法による観察を行った結果を図 3.4.1.1 に示す。図 3.4.1.1（a）および（b）の STEM 像より、LNMO は約 20 から 50nm サイズの結晶がアイランド状にエピタキシャル成長していることがわかった。図 3.4.1.1（b）の LNMO/STO(111)界面の四角枠部分を原子分解能レベルで観察を実施した結果を図 3.4.1.1（c）に示す。膜と基板界面は原子レベルで接合しており、LNMO は $SrTiO_3$(111)面に対して[111]方向に配向していることが明らかになった。この結果より、$SrTiO_3$ と似た結晶構造を有するペロブスカイト酸化物固体電解質において、LNMO を成長させることで、本結果と同様の原子分解能レベルで接合した電解質/活物質界面を形成させることができることを確認した。

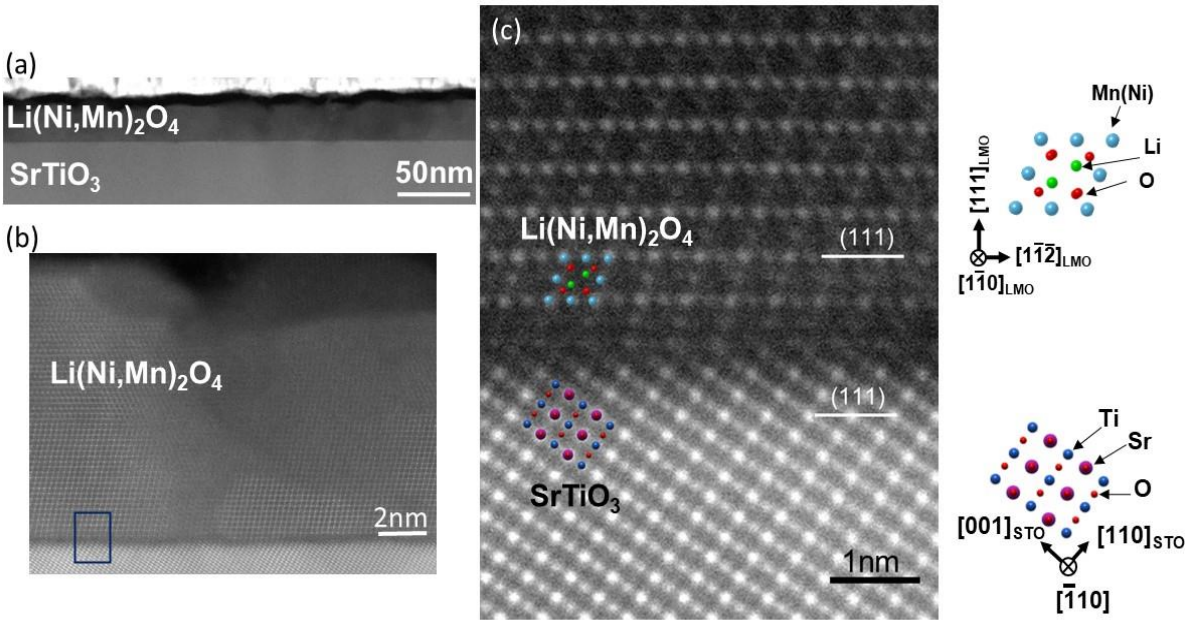


図 3.4.1.1 $SrTiO_3$ (111)基板上の LNMO 膜の(a)低倍、（b）高分解能 HAADF STEM 像。(c) $SrTiO_3$ 基板と LNMO 界面の HAADF STEM 像。

3.4.2 正極-LLNbO 固体電解質の微細構造解析

3.4.1 項において得られた成果を基に、ペロブスカイト酸化物固体電解質である LLNbO 単結晶基板上に LNMO 正極膜の成膜を実施した。図 3.4.2.1（a）の LNMO 正極と LLNbO 電解質の界面の電子線回折パターンより、LLNbO（112）面と LNMO（111）面は配向関係にあることを確認した。この LNMO 膜を断面方向から HAADF STEM 法により観察を行った結果を図 3.4.2.1（b）に示す。LNMO 膜は、約 100nm の膜厚で、緻密に形成している。さらに、電極-電解質界面の高分解能像を観察すると、図 3.4.2.1（c）に示すように、原子レベルで接合した界面を形成していることが明らかになった。また、接合界面の各原子サイトに規則性は無く、非整合界面であった。

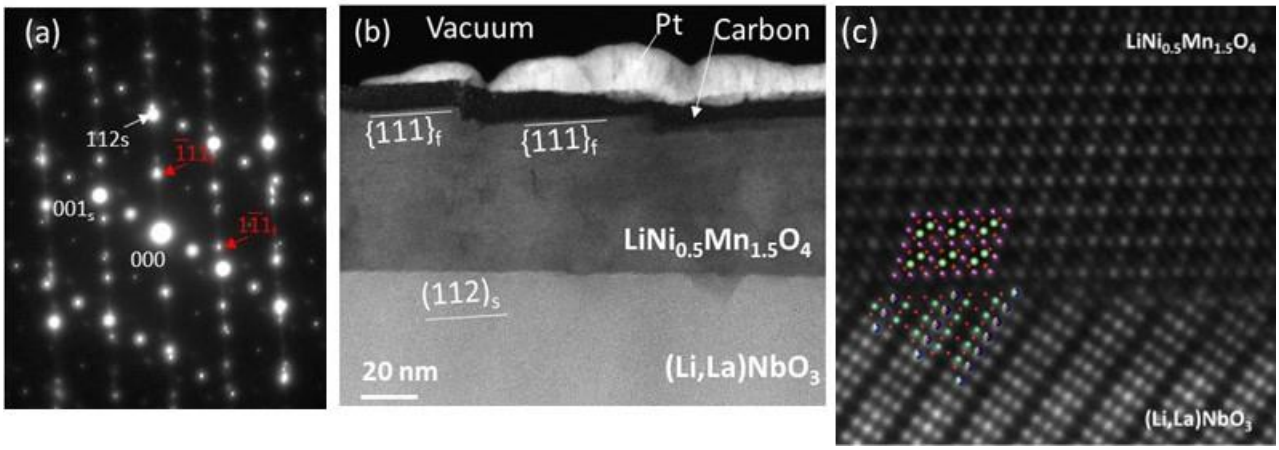


図3.4.2.1　LNMO/ LLNbO界面の（a）制限視野電子線回折パターン、（b）HAADF-STEM像、（c）原子構造像。

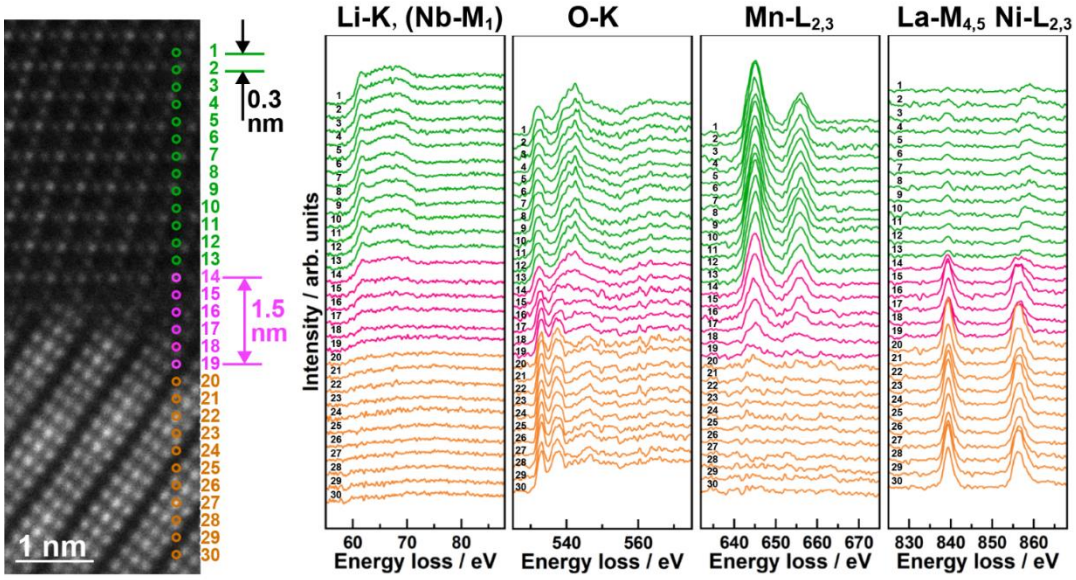


図3.4.2.2 LNMO/LLNbO界面のHAADF STEM像と各計測点から取得したLi-K, O-K、Mn-$L_{2,3}$、La-$M_{4,5}$およびNi-$L_{2,3}$端のEELSスペクトル。

さらに、正極-固体電解質界面から 10nm の範囲で 0.3nm の間隔で、30 点の EELS 解析を行った結果を図 3.4.2.2 に示す。その結果、1.5 nm（測定 No.14-19）の領域において、各スペクトルの重複領域が確認できた。これは、ケミカル拡散、オーバーラップもしくは電子線のデチャンネリング効果（結晶内部での電子線の広がる効果）であると推察される。したがって、この領域（測定 No.14-19）における Li-K端の Li 濃度分布変化は少なくとも 2nm 以下の範囲であることから、化学溶液法による成膜手法により、ケミカル拡散の小さな正極-固体電解質界面を形成することが可能となった。

一方、3.3 節で試作した薄膜固体電池試料(図 3.3.1.1 および図 3.3.1.2)の正極側 Pt/LNMO/LLNbO 界面の高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)像を図 3.4.2.3 に示す。なお、図中の C および W は、FIB 加工時の Ga イオンビーム照射による試料損傷を最小限に抑える目的で形成した保護膜である。LNMO 正極薄膜は、LLNbO 固体電解質上への成膜初期には緻密な膜を形成するが、その後、膜厚の増加に伴いボイドを含む微細な粒子が集合した組織へと変化し、形態の異なる 2 層構造となっている。LNMO 電極成膜時には、対極側への成膜を抑制するため、基板にマスクを利用して製膜している。マスクがない場合に比べ、前駆

体膜が厚くなり、その結果、基板直上でなく膜表面からもランダムに核形成が始まり、このようなボイドを含む膜が形成されたと考えられる。

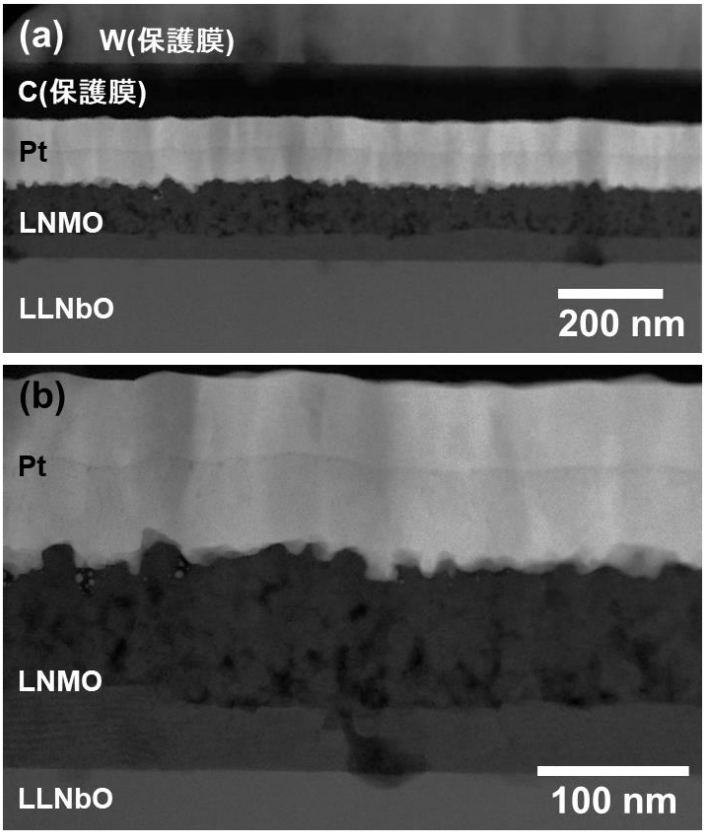


図 3.4.2.3 電池試験後の Pt/LNMO/LLNbO 界面の高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)像。(a) 低倍像、 (b) (a)の拡大像。

この正極側 Pt/LNMO/LLNbO 界面の低倍明視野透過電子顕微鏡(BF-TEM)像を図 3.4.2.4(a)に示す。成膜された LNMO 薄膜は、先に述べた通り、LLNbO 基板直上に形成される膜厚約 60nm の緻密な層とその緻密層の上に形成される膜厚約 80nm の微細な粒子によって構成される層の 2 層からなる。また、LNMO 薄膜上に形成された Pt 薄膜は、膜厚約 110nm であった。ここで、Pt 層、LNMO/LLNbO 界面、LLNbO 基板から取得した制限視野電子線回折（Selected Area Electron Diffraction：SAED）パターンをそれぞれ図 3.4.2.4(b)～(d)に示す。LLNbO 基板および LNMO 薄膜に対する電子線入射方位は、それぞれ$[\bar{2}01]_{LLNbO}$、$[1\bar{1}0]_{LNMO}$ である。また、SAED パターンの指数に付記した f および s はそれぞれ薄膜および基板を表す。LLNbO 基板上に形成される LNMO 緻密膜は、LLNbO 基板の$(112)_{LLNbO}$面上に$[111]_{LNMO}$配向する傾向があるため、結晶学的な方位関係を有するものと考えられる。その方位関係は、$(111)_{LNMO}//(112)_{LLNbO}$、$[1\bar{1}0]_{LNMO}//[\bar{2}01]_{LLNbO}$ となる。一方、LNMO 緻密膜上に形成される LNMO 多結晶層は、50nm 前後の粒子サイズからなる。この LNMO 多結晶層上に形成される Pt 層は、無配向の完全な微結晶リングパターンではなく$[111]_{Pt}$ 配向の傾向が見え始めていることから、LNMO 緻密層の方位関係をある程度残しつつ多結晶を形成しているものと考えられる。

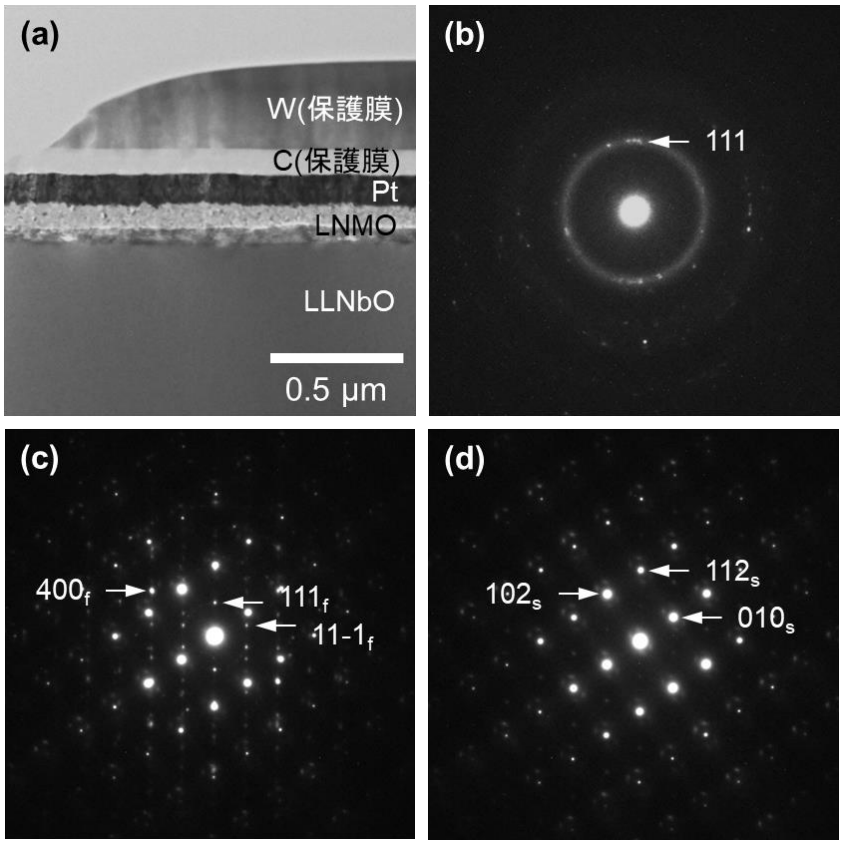


図 3.4.2.4 電池試験後の Pt/LNMO/LLNbO 界面の低倍明視野透過電子顕微鏡(BF-TEM)像および制限視野電子線回折(SAED)パターン。 (b) Pt 層、 (c) LNMO/LLNbO 界面、 (d) LLNbO 層。

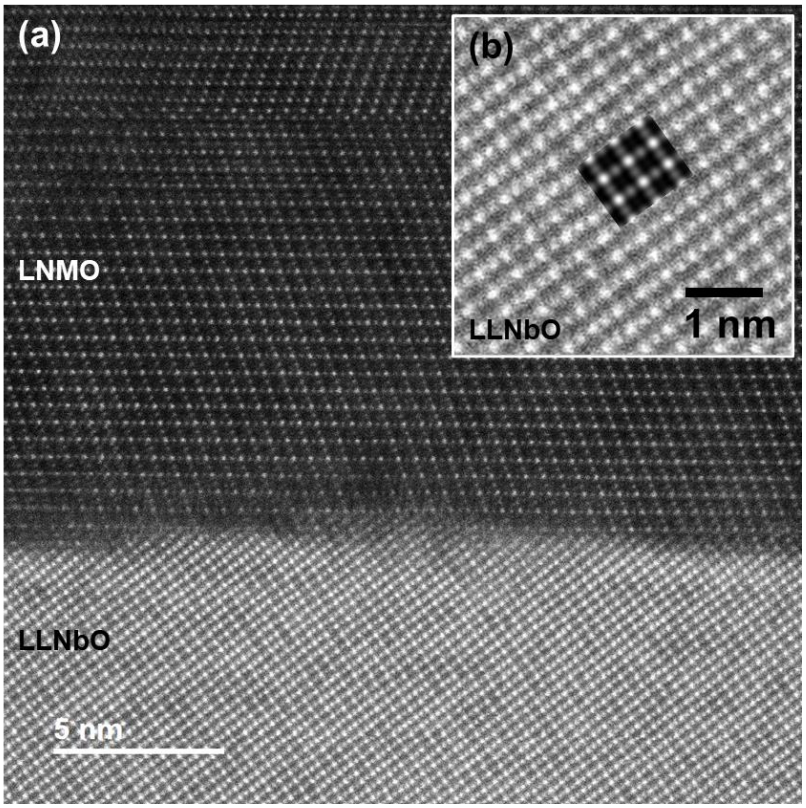


図 3.4.2.5 (a) 電池試験後の LNMO/LLNbO 界面の HAADF-STEM 像。 (b) (a)の LLNbO 層内の拡大図およびシミュレーション像。 電子線入射方位: [20-1]LLNbO 入射。

図 3.4.2.5(a)は、前述の図 3.4.2.4(a)に示した LNMO 緻密膜/LLNbO 基板界面の HAADF-STEM 像である。LLNbO 基板および LNMO 膜に対する電子線入射方位は、前述の通りである。LNMO 緻密膜内の原子配列は、周期的な構造を有しているが、一部に双晶境界も観察される。また、図 3.4.2.5(b)には LLNbO 結晶内の拡大像を示す。図中に挿入したシミュレーション像は、$(Li_{0.32}La_{0.56})(Nb_2O_6)$の構造モデルを用いてマルチスライス法により計算された$[-201]_{LLNbO}$入射の HAADF-STEM 像で、観察像とよく一致していることが分かる。

次に、図 3.4.2.6 を用いて電流印加後の LLNbO 基板表面近傍の変調構造について述べる。3.4.3 項において後述するように、電流印加前の負極側 LLNbO 基板表面近傍を$[1\text{-}10]_{LLNbO}$から観察した場合、その結晶内には変調構造が観察される。図 3.4.2.6(a)は、$[20\text{-}1]_{LLNbO}$方向に投影しているため、$(112)_{LLNbO}$面内で$[1\text{-}10]_{LLNbO}$方向に対して 47°の方位差がある。しかし、図 3.4.2.6(b)に示した LLNbO 基板から取得した SAED パターンには、ファンダメンタルスポット(赤丸)の周辺にサテライトスポット(黄丸)が現れていることが分かる。図 3.4.2.6(c)は、ファンダメンタルスポットとサテライトスポットの両方を選択したものであり、一方の図 3.4.2.6(d)は、サテライトスポットのみを選択してフーリエフィルター処理を行ったものである。図 3.4.2.6(d)には格子間隔より大きい周期コントラストが現れており、変調構造に対応するものと考えられる。

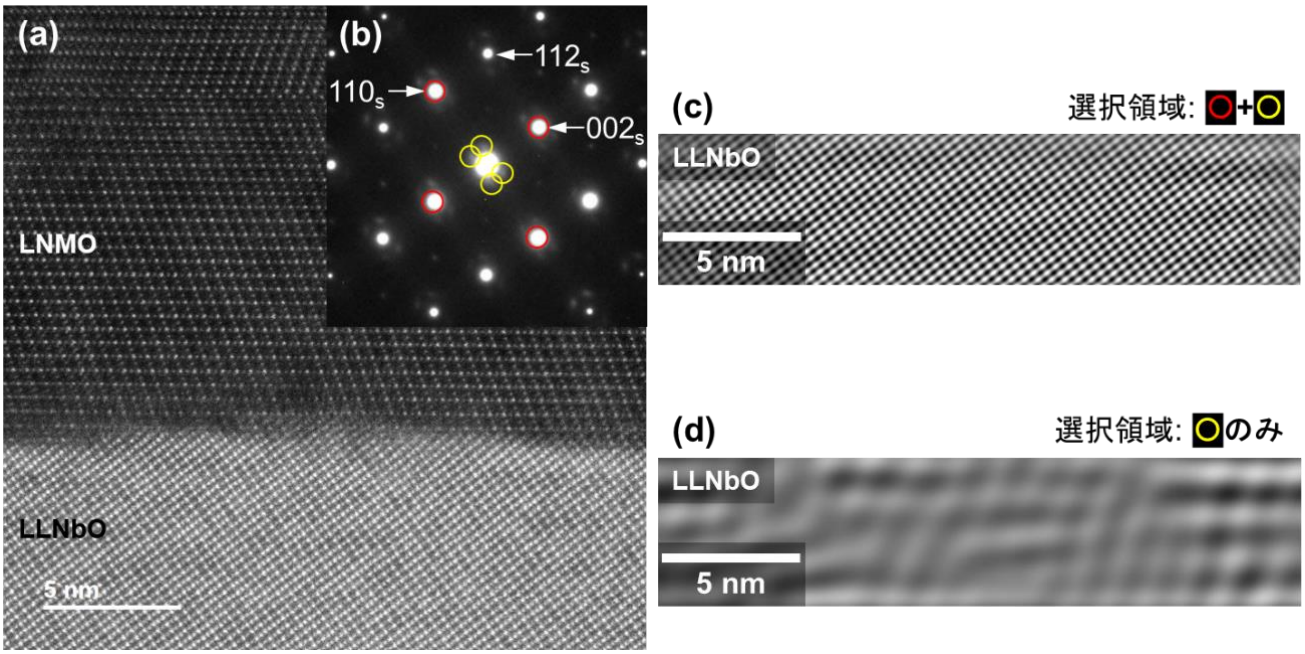


図 3.4.2.6 図 3.4.2.5 (a)に対応した LNMO/LLNbO 界面の HAADF-STEM 像および(b) SAED パターン。 (c), (d)は(a)のフーリエフィルター処理像。

試作した薄膜固体電池（Pt/LNMO/LLNbO/LTO/Pt）について、電流印加前後での界面抵抗を評価した結果、電流印加後では、わずかに界面抵抗値が上昇した。そこで、この界面抵抗の起源を明らかにするために、まず、正極側のSTEM観察を行った。

電流印加後の Pt/LNMO/LLNbO 界面から取得した STEM-EELS マップを図 3.4.2.7 に示す。LNMO/LLNbO 界面近傍の LLNbO 側には所々で Mn、O の濃度が高く、La、Nb の濃度が低い領域がある。これは、LNMO 成膜時の LLNbO 基板表面に既に存在するピットのような凹みと考えられる。それ以外には各元素の濃度分布に顕著な偏りは見られず、LNMO/LLNbO 間の拡散なども生じていないものと思われる。なお、LLNbO 基板の Nb-L 端および La-M 端の濃度分布に濃淡が見られるのは、実際に濃度ムラがある訳ではなく、電子エネルギー損失(EEL)スペクトルが他の元素に比べ高エネルギー側に現れるため、SN 比が充分に確保できないことに起因する。

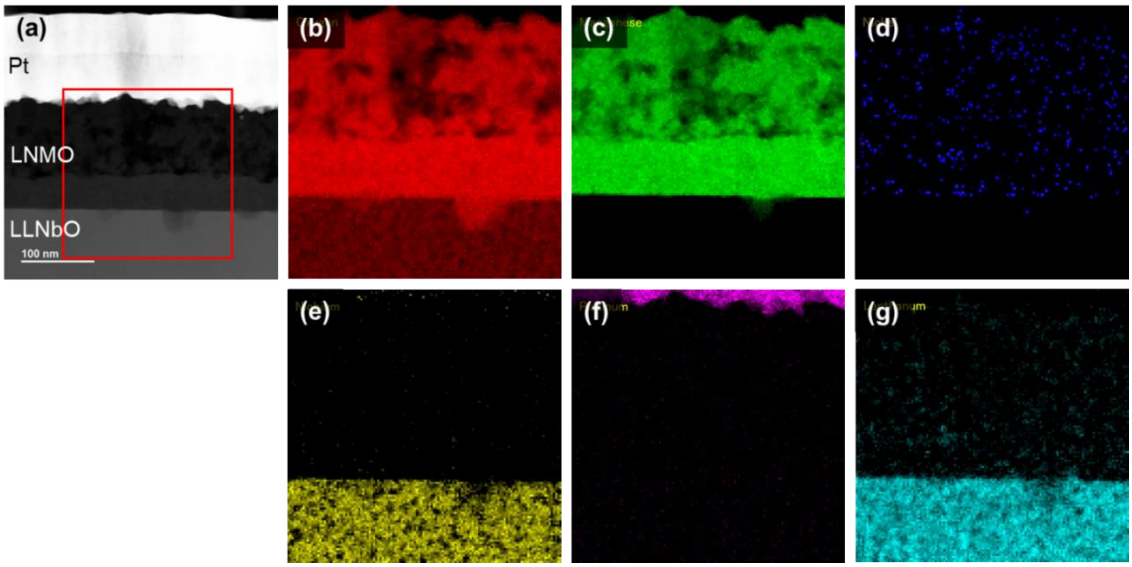


図 3.4.2.7 電池試験後の Pt/LNMO/LLNbO 界面から取得した STEM-EELS マップ。 (a) ADF-STEM 像、 (b) O-K 端、 (c) Mn-L 端、 (d) Ni-L 端、 (e) Nb-L 端、 (f) Pt-M 端、 (g) La-M 端。

3.4.3 負極-LLNbO 固体電解質の微細構造解析

次に、試作した薄膜固体電池（Pt/LNMO/LLNbO/LTO/Pt）成膜直後の負極側 LTO/LLNbO 界面の低倍 HAADF-STEM 像を図 3.4.3.1 に示す。LLNbO 基板上に形成された LTO 薄膜は、膜厚約 360nm である。LTO/LLNbO 界面には反応相は無く、LTO 薄膜の成長初期には LLNbO 基板上に数 10nm 程度のごく薄い緻密膜が形成されるが、その後はボイドの多い多結晶組織が形成される。

図 3.4.3.2(a)および(b)は、LTO 薄膜から得た SAED パターンとその動径分布プロファイルである。SAED パターンの上下方向に 222_f 反射が現れていることから、$[111]_f$ 軸が成長方向に配向し始めている傾向が見られる。LTO 膜内には $Li_4Ti_5O_{12}$ に帰属するピークが確認される一方で、$Li_4Ti_5O_{12}$ には帰属できないピークも存在しており、それらは TiO_2(Rutile あるいは Anatase)と一致することから未反応の TiO_2 も残存しているものと考えられる。

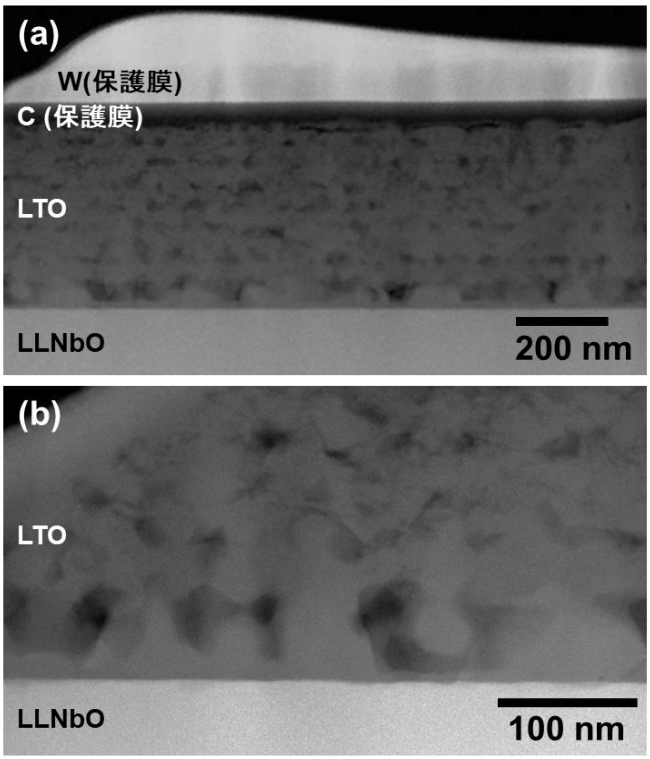


図 3.4.3.1 成膜直後の LTO/LLNbO 界面の低倍 BF-TEM 像。 (a) 低倍像、 (b) (a)の拡大像。

図 3.4.3.3(a)および(b)に、LTO 薄膜成膜直後の LLNbO 基板から取得した SAED パターンとその動径分布プロファイルを示す。SAED パターンは、ファンダメンタルスポットとその周りのサテライトスポットが規則的に現れており、異相の存在は認められない。しかし、SAED パターンの動径分布プロファイルには $Li_{0.075}La_{0.333}NbO_3$ あるいは$(Li_{0.32}La_{0.56})(Nb_2O_6)$と一致するピークと不一致のピークがあり、どちらにも不一致のピークは $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ との一致を示す。これは、異相が存在するのではなく、$Li_{0.075}La_{0.333}NbO_3$ 相も

しくは$(Li_{0.32}La_{0.56})(Nb_2O_6)$相内に組成変調を有することにより、長周期構造を示すサテライトスポットが現れていると考えるのが妥当である。

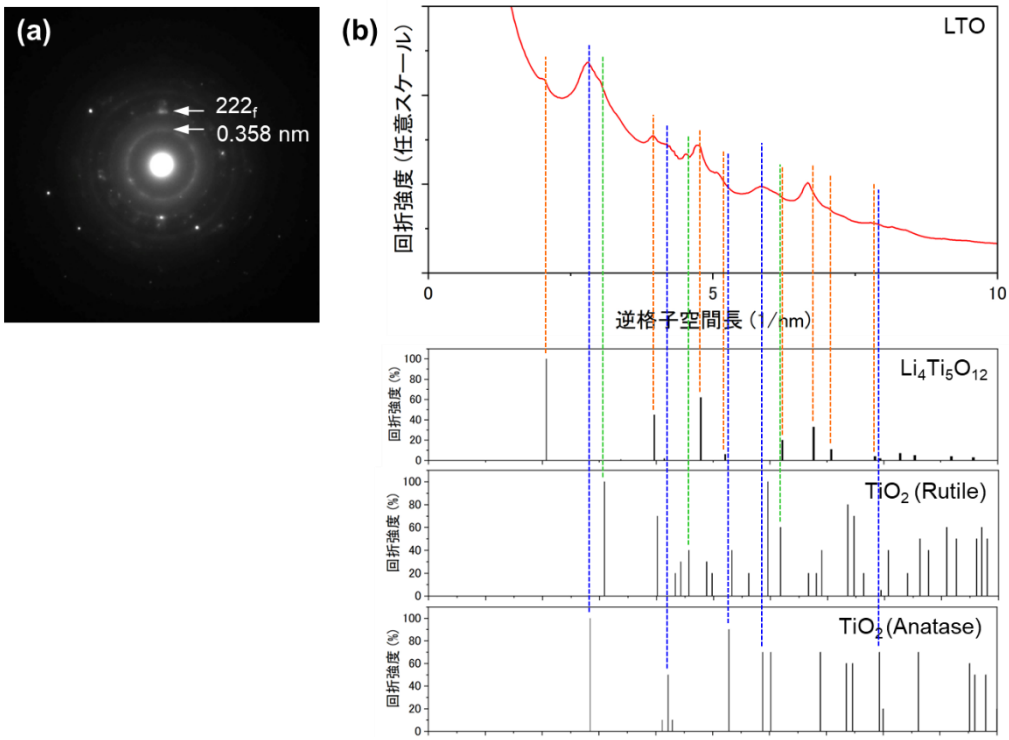


図 3.4.3.2　成膜直後の(a) LTO 層から取得した SAED パターンおよび(b) その動径分布プロファイル。

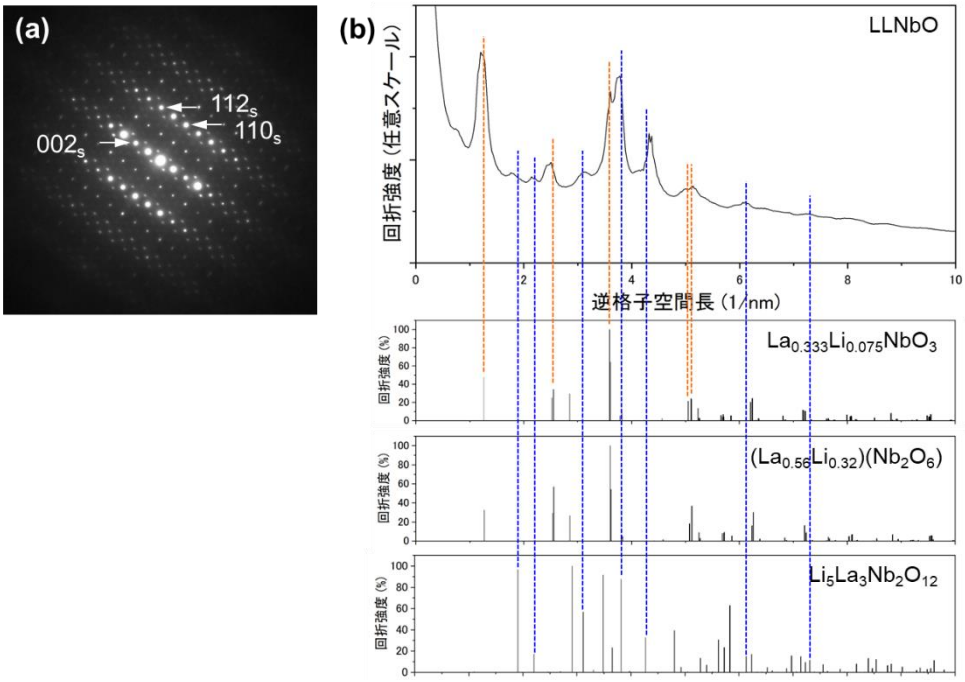


図 3.4.3.3　成膜直後の LLNbO 基板から取得した SAED パターンおよびその動径分布プロファイル。

図 3.4.3.4(a)、(b)は、成膜直後の LTO/LLNbO 界面の HAADF-STEM 像および LLNbO のみから取得した SAED パターンである。HAADF-STEM 像の LLNbO 相内には既に若干変調構造が見えているが、視覚の明瞭化のために図 3.4.3.4(c)、(d)にそのフーリエフィルター処理像を示す。ファンダメンタルスポットの周りに現れるサテライトスポットのみを用いて逆フーリエ変換を行うと、格子面間隔よりも大きい長周期構造を示すコントラストが現れることが分かる。このことからも、サテライトスポットは $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ 相由来ではなく、LLNbO の変調構造に対応しているものと考えられる。

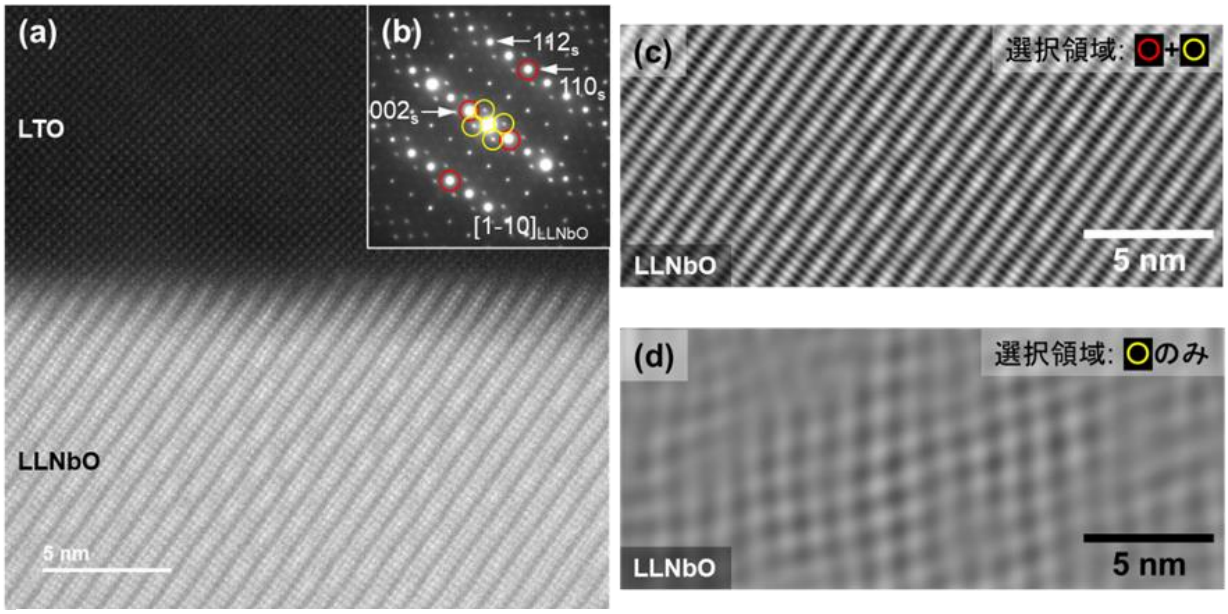


図 3.4.3.4 成膜直後の LTO/LLNbO 界面の(a) HAADF-STEM 像および(b) LLNbO のみから取得した SAED パターン。 (c)、 (d)は(a)のフーリエフィルター処理像。

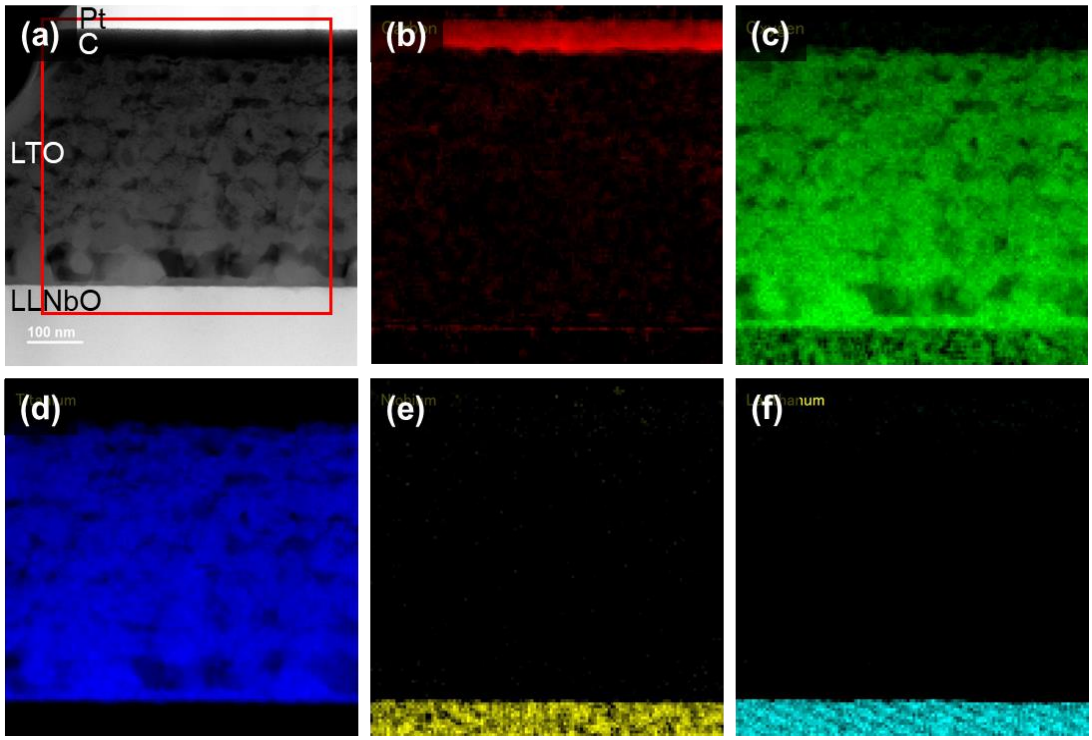


図 3.4.3.5 成膜直後の LTO/LLNbO 界面から取得した STEM-EELS マップ。(a) ADF-STEM 像、 (b) C-K 端、 (c) O-K 端、 (d) Ti-L 端、 (e) Nb-L 端、 (f) La-M 端。

成膜直後の LTO/LLNbO 界面から取得した STEM-EELS マップを図 3.4.3.5 に示す。電流印加前の LTO/LLNbO 界面においては、各元素の濃度分布に顕著な偏りは見られないため、LTO/LLNbO 間の拡散なども生じていないものと思われる。なお、LLNbO 基板の Nb-L 端および La-M 端の濃度分布に濃淡が見られるのは、先に述べた通り、EEL スペクトルが他の元素に比べ高エネルギー側に現れるため、SN 比が充分に確保できないことに起因する。

一方、試作した薄膜固体電池（Pt/LNMO/LLNbO/LTO/Pt）の電流印加後の負極側 Pt/LTO/LLNbO 界面の低倍 HAADF-STEM 像を図 3.4.3.6 に示す。LLNbO 基板上に形成された LTO 薄膜は膜厚約 290nm であり、その LTO 薄膜上に形成された Pt 層は膜厚約 100nm であった。また、LTO/LLNbO 界面近傍の LLNbO 側には電池試験時に形成されたと思われるラメラ状組織が観察される。

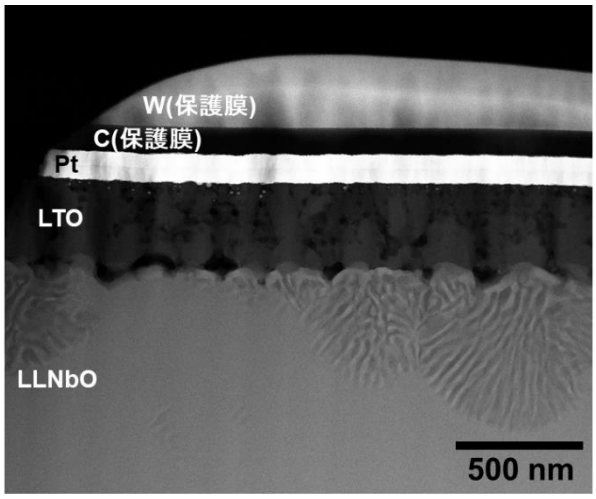


図 3.4.3.6 電池試験後の Pt/LTO/LLNbO 界面の低倍 HAADF-STEM 像。

図 3.4.3.7(a)、(b)は、電流印加後の Pt/LTO/LLNbO 界面において LLNbO 基板内の正常部位およびラメラ状組織から取得した SAED パターンである。正常部位の SAED パターンにはファンダメンタルスポットの周辺にサテライトスポットが見られることから、変調構造に起因するものと考えられる。また、正常部位の動径分布プロファイルは、ピークの大部分が $Li_{0.075}La_{0.333}NbO_3$ 相もしくは$(Li_{0.32}La_{0.56})(Nb_2O_6)$相に帰属され、もともと単結晶中にわずかに存在する副相である $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ 相に帰属されるものはわずかであった。一方、ラメラ状組織の SAED パターンには正常部位と同じ位置に反射が現れるものの、異なる回折パターンも重畳していることから、2 種類以上の相が存在しているものと考えられる。ラメラ状組織の動径分布プロファイルからも、$Li_5La_3Nb_2O_{12}$ 相に帰属されるピークが幾つか確認されたことから、一部分は、相が変化したことが示唆される。

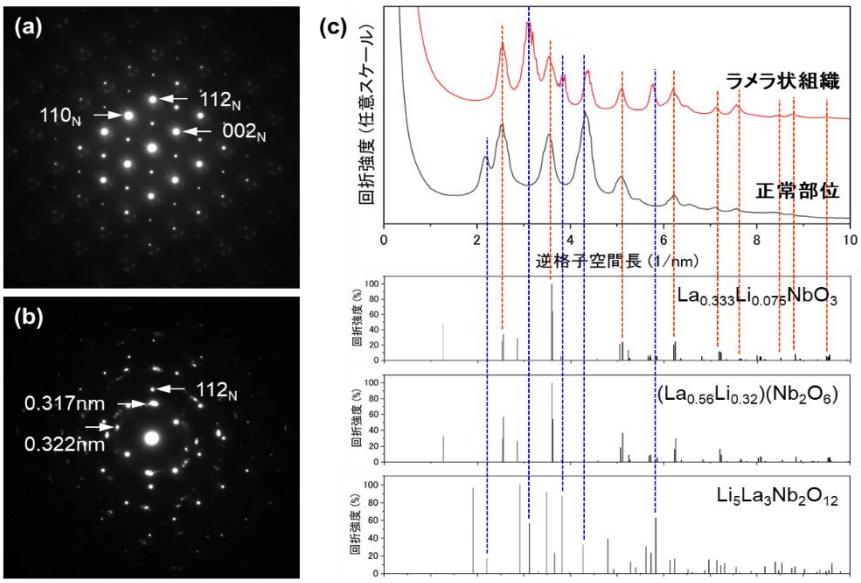


図 3.4.3.7　電池試験後の Pt/LTO/LLNbO 界面の(a) LLNbO 正常部位、 (b) LLNbO ラメラ状組織から得た SAED パターンおよび(c) それらの動径方向の回折強度プロファイル。

電流印加後の LTO/LLNbO 界面において LLNbO の正常部位周辺およびラメラ状組織周辺から取得した STEM-EELS マップを図 3.4.3.8 および図 3.4.3.9 に示す。LLNbO 正常部位の LTO との界面近傍にも La 濃度の高い領域があることが分かる。これは、隣接するラメラ状組織が LTO/LLNbO 界面に沿って放射状に広がっていくことを示している。また、LLNbO ラメラ状組織では Nb と La の濃度分布が大きく変化しており、ADF-STEM 像で明るく見える相が La リッチであり、暗く見える相が Nb リッチとなっている。したがって、電流印加により LLNbO 界面近傍で反応が進み、抵抗界面が形成されていることが推定される。

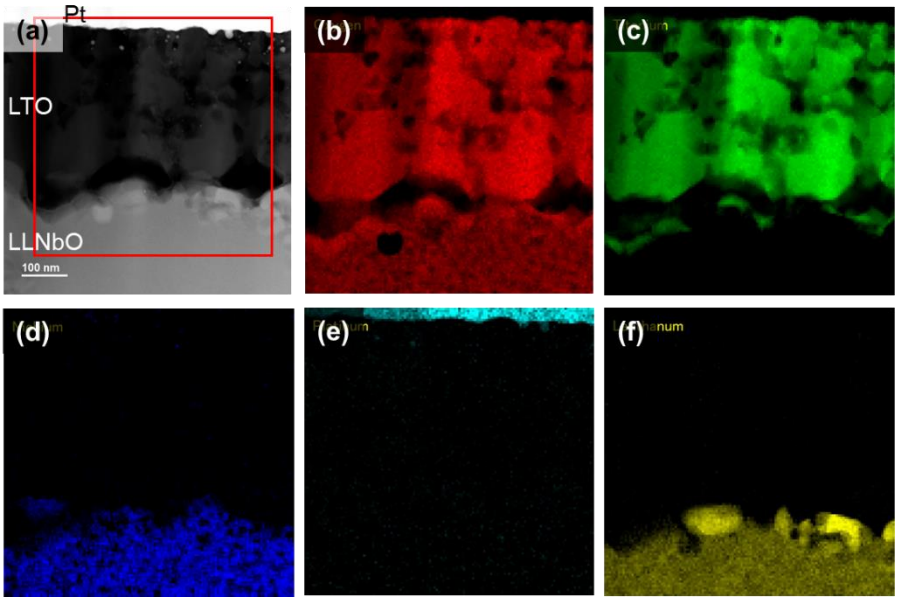


図 3.4.3.8 電池試験後の LTO/LLNbO 界面(LLNbO 正常部位周辺)の STEM-EELS マップ。 (a) ADF-STEM 像、 (b) O-K 端、 (c) Ti-L 端、 (d) Nb-L 端、 (e) Pt-M 端、 (f) La-M 端。

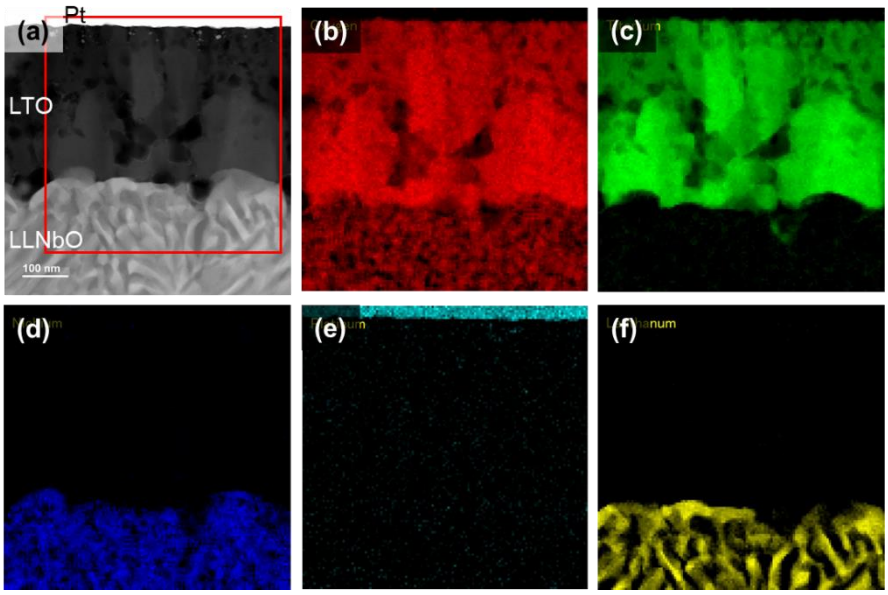


図 3.4.3.9 電池試験後の LTO/LLNbO 界面(ラメラ状組織周辺)の STEM-EELS マップ。 (a) ADF-STEM 像、 (b) O-K 端、 (c) Ti-L 端、 (d) Nb-L 端、 (e) Pt-M 端、 (f) La-M 端。

3.4.4 LLTO 固体電解質薄膜の微細構造解析

Al_2O_3 (0001) 基板上に Au をスパッタ法により成膜し、さらに、前駆体溶液法により LLTO 薄膜を成膜し 830 ℃で熱処理した LLTO 膜/Au/Al_2O_3 試料について、断面の微細構造解析を STEM 法により実施した。図 3.4.4.1 は LLTO 膜/Au/Al_2O_3 の断面の ADF-STEM 像である。矢印で示されるように、欠陥の存在が認められるものの、LLTO 膜は概ね緻密に成膜されていることを確認した。図 3.4.4.2(a)は LLTO/Au 界面近傍から取得した原子分解能 ADF-STEM 像である。像中の LLTO 領域において、2 つの白枠で示された領域では、それぞれ異なる輝点の配列を有している。輝点と原子位置の対応を検討したところ、図 3.4.4.2(b)および(c)のユニットセル平均像（輝点の配列の周期性に基づいて平行移動した複数の像を平均化し、ノイズを低減した像）に示されるように、それぞれ LLTO のダブルペロブスカイト型構造を[20-1]および[-110]方向から観察していることが分かった。なお、2 つの領域の中間領域（図 3.4.4.2(a)において点線で囲まれた領域）では不明瞭なコントラストが認められるが、これは両領域の界面が観察方向に対して平行でなく、両領域が重畳した結果として理解される。

図 3.4.4.3 は STEM 観察の結果に基づいて LLTO/Au 間の結晶方位関係を示した模式図である。2 種類の LLTO 領域における結晶方位は、成膜方向（$[221]_{LLTO}$ および$[111]_{Au}$）の回りに 120°回転した関係になっている。一見、LLTO/Au 間に 2 種類の結晶方位関係「(1) $[221]_{LLTO}//[111]_{Au}$, $[001]_{LLTO}//[010]_{Au}$」「(2) $[221]_{LLTO}//[111]_{Au}$, $[010]_{LLTO}//[010]_{Au}$」が示唆されるものの、LLTO が Au の(111)面上に成膜されていることに注意しなくてはならない。Au は[111]方向の回りに 3 回対称を有する（120°回転に対して不変）ため、上記の(1)および(2)の結晶方位関係は等価である。したがって、最終的には、今回観察された LLTO/Au 間の結晶方位関係は 1 種類（「$[221]_{LLTO}//[111]_{Au}$, $[001]_{LLTO}//[010]_{Au}$」）であり、$[111]_{Au}$ の 3 回対称に由来して、120°回転した異なる LLTO 領域の共存状態が出現すると結論された。

以上、要約すると、STEM による微細構造解析により、(1)LLTO 薄膜が概ね緻密であること、(2)LLTO(112) 面は、Au(111) 面上に配向しており、LLTO/Au の間に結晶方位関係

「$[221]_{LLTO}//[111]_{Au}$, $[001]_{LLTO}//[010]_{Au}$」が存在すること、および(3)LLTO 薄膜の内部で結晶方位が 120°回転した異なる領域が共存していることが明らかになった。

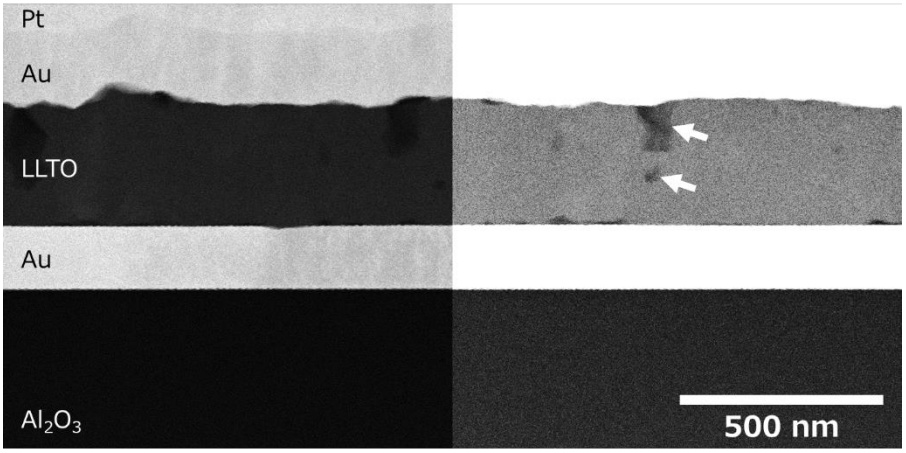


図 3.4.4.1 Pt/Au/830 ℃焼成 LLTO/Au/Al_2O_3 試料の断面 ADF-STEM 像．LLTO 薄膜内部のコントラストを見やすくするため，像の右半分の領域を意図的に明るくしている。

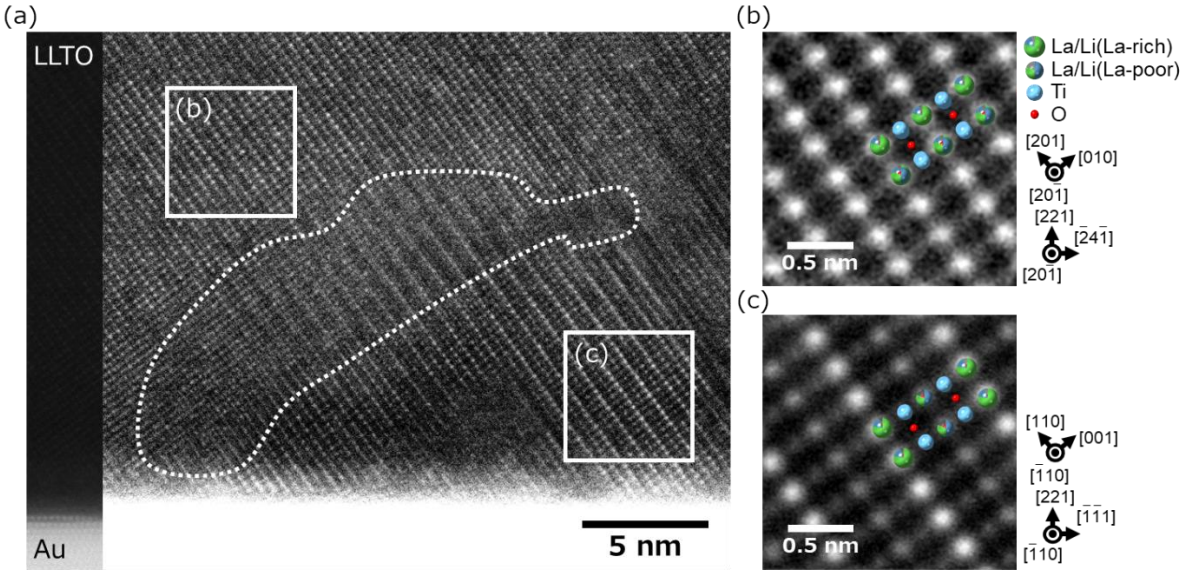


図3.4.4.2 (a)LLTO/Au界面近傍から得られた原子分解能ADF-STEM像、Au領域を見やすくするため、像の左側の一部を意図的に暗くしている。(b,c)(a)の白枠領域から得られたユニットセル平均像。

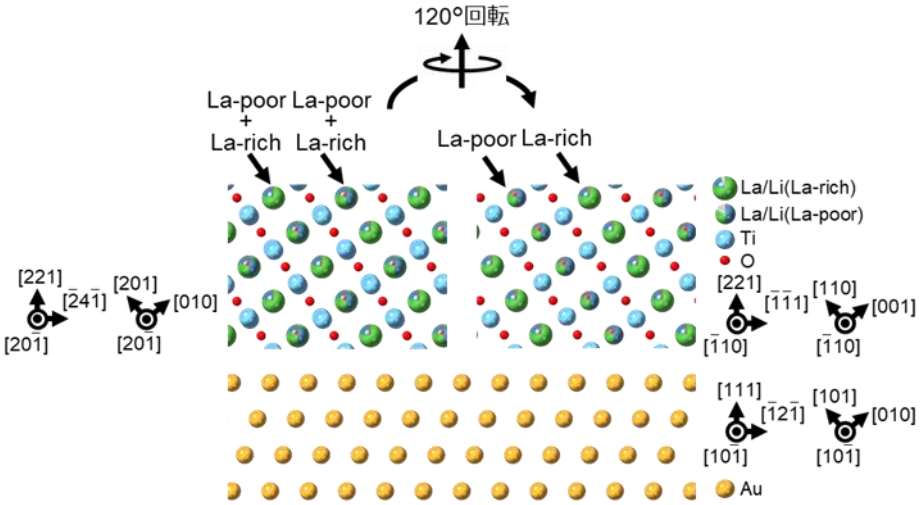


図3.4.4.3 LLTO/Au間の結晶方位関係。

次に、Pt/α-Al_2O_3(0001)基板上に成膜した LLTO 前駆体膜を 870℃で熱処理した LLTO/Pt/α-Al_2O_3 界面の低倍の HAADF-STEM 像を図 3.4.4.4 に示す。α-Al_2O_3(0001)単結晶基板上に形成される Pt スパッタ薄膜は、膜厚約 350nm でこの Pt 薄膜上にスピンコート法により成膜した LLTO 薄膜は、膜厚約 800nm である。化学溶液法で作製した LLTO 膜のイオン伝導度を測るために、LLTO 膜上に膜厚 200nm の Pt 電極を製膜した。

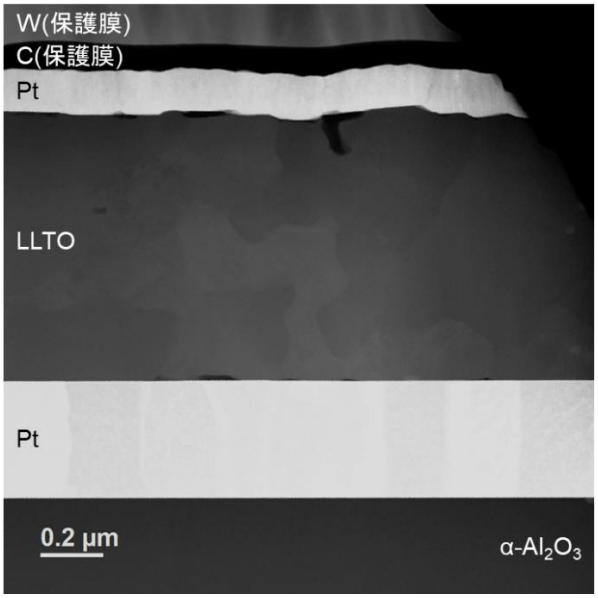


図 3.4.4.4 成膜直後の Pt/LLTO/Pt/α-Al_2O_3 界面の低倍 HAADF-STEM 像。

図 3.4.4.5(a)は、この Pt/LLTO/Pt/α-Al_2O_3 界面の低倍の明視野（BF）-TEM 像であり、図 3.4.4.5(b)～(d)にはそれぞれ LLTO 層、α-Al_2O_3 上の Pt 層、α-Al_2O_3 から取得した SAED パターンを示す。電子線入射方位は、LLTO 層、α-Al_2O_3 上の Pt 層、α-Al_2O_3 それぞれ$[110]_{LLTO}$//$[-110]_{Pt}$//$[1\text{-}100]_{\alpha\text{-}Al2O3}$ であり、このことからこれら 3 層の間には、界面において、結晶学的な方位関係があることが分かった。その方位関係は、$(-112)_{LLTO}$//$(111)_{Pt}$//$(0001)_{\alpha\text{-}Al2O3}$, $[110]_{LLTO}$//$[-110]_{Pt}$//$[1\text{-}100]_{\alpha\text{-}Al2O3}$ である。次に、LLTO/Pt 界面の部分を拡大した HAADF-STEM 像を図 3.4.4.6 に示す。この界面は図 3.4.4.5 と同様の方位関係を有しており、LLTO 膜が原子レベルで平坦な Pt(111)面上に周期構造を保って形成されていることが分かる。図 3.4.4.6(c)の LLTO のシミュレーション構造

モデルを図 3.4.4.6(b)の HAADF-STEM 像にプロットすると、原子構造像によく対応した。La-poor 相および La-rich 相に沿って、Li イオンは、拡散するため、Li イオンの拡散方位は、Pt 基板面に対し約 56℃傾斜していることが分かる。3.5.1 項では、この LLTO 膜の両端の Pt 電極にマイクロプローブを接触させてインピーダンス試験を行い、イオン伝導度の計測を行った。

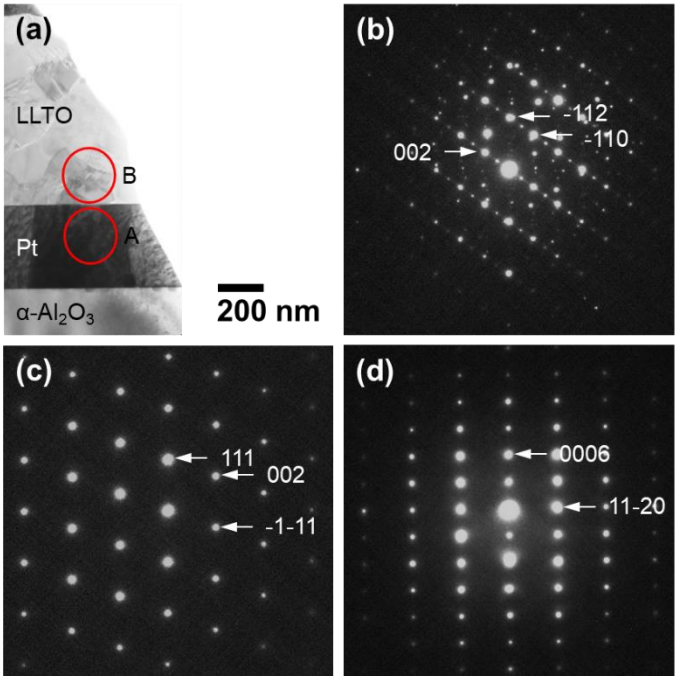


図 3.4.4.5 (a) 成膜直後の Pt/LLTO/Pt/α-Al_2O_3 界面の低倍 BF-TEM 像および(b) LLTO、(c) Pt(α-Al_2O_3 直上)、 (d) α-Al_2O_3 から取得した SAED パターン。

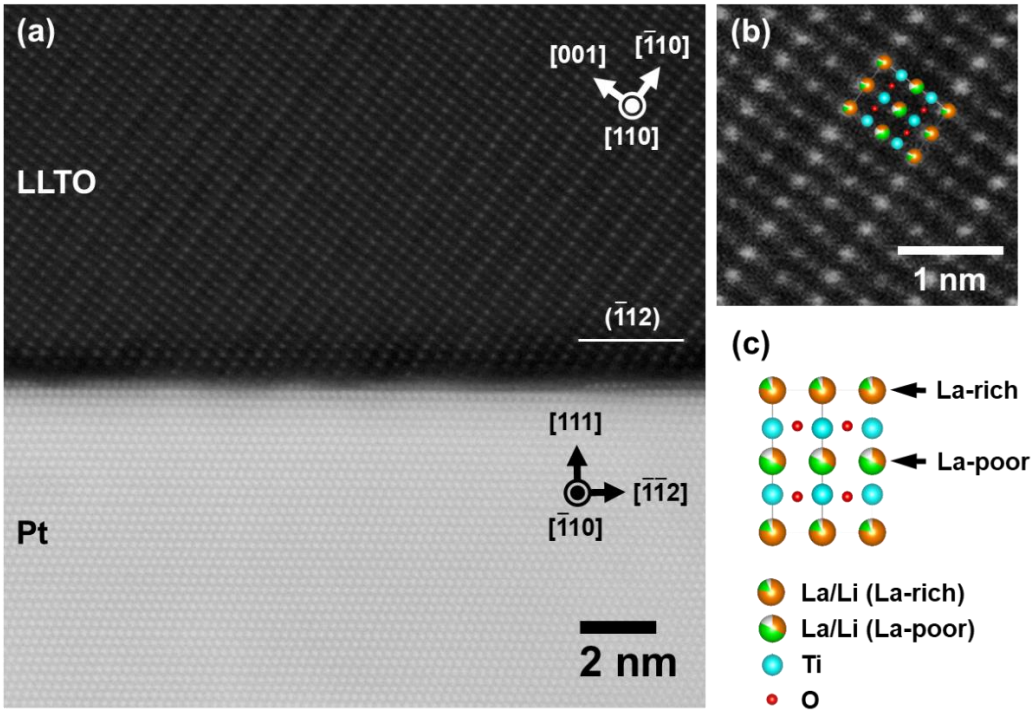


図 3.4.4.6(a) 成膜直後の LLTO/Pt 界面の HAADF-STEM 像。 (b) (a)の LLTO 層内の拡大図および LLTO 構造モデル。 (c) (b)に挿入した LLTO 構造モデル。 電子線入射方位: $[110]_{LLTO}$ 入射および$[-110]_{Pt}$ 入射。

3.4.5 積層型薄膜電池の微細構造解析

図 3.4.5.1 は積層型薄膜電池（LTO/LLTO/LNMO/Pt/Al_2O_3）の LNMO および Pt 領域の界面から取得した ADF-STEM (Annular Dark Field Scanning TEM)像である。左上の挿入図のユニットセル平均像において矢印で示されているように、LNMO 領域では若干の格子欠陥（完全結晶では存在しない位置に遷移金属が存在）が認められるものの、スピネル型の結晶構造を有していることが分かった。また、左下の挿入図に示されているように、Pt 領域は FCC 型の結晶構造を有することが確認された。像コントラストから得られる LNMO および Pt の結晶の向きに着目することにより、両者の間には低指数の結晶方位関係（$[111]_{LNMO}//[111]_{Pt}$ および$[11\text{-}2]_{LNMO}//[\text{-}1\text{-}12]_{Pt}$）が存在することが明らかになった。また、両者の界面に一部原子配列の乱れが認められる（赤線で囲まれた領域）ものの、顕著な反応相は存在しないことが明らかになった。

また、図 3.4.5.2 は積層型薄膜電池の LLTO/LNMO 界面から取得した ADF-STEM 像である。図 3.4.5.1 と同様の解析により、LLTO のダブルペロブスカイト型構造と LNMO のスピネル型構造の間に低指数の結晶方位関係（$[221]_{LLTO}//[111]_{LNMO}$ および$[1\text{-}10]_{LLTO}//[\text{-}1\text{-}12]_{LNMO}$）が存在することが明らかになった。また、両者の間には、反応相が存在しないことが分かった。

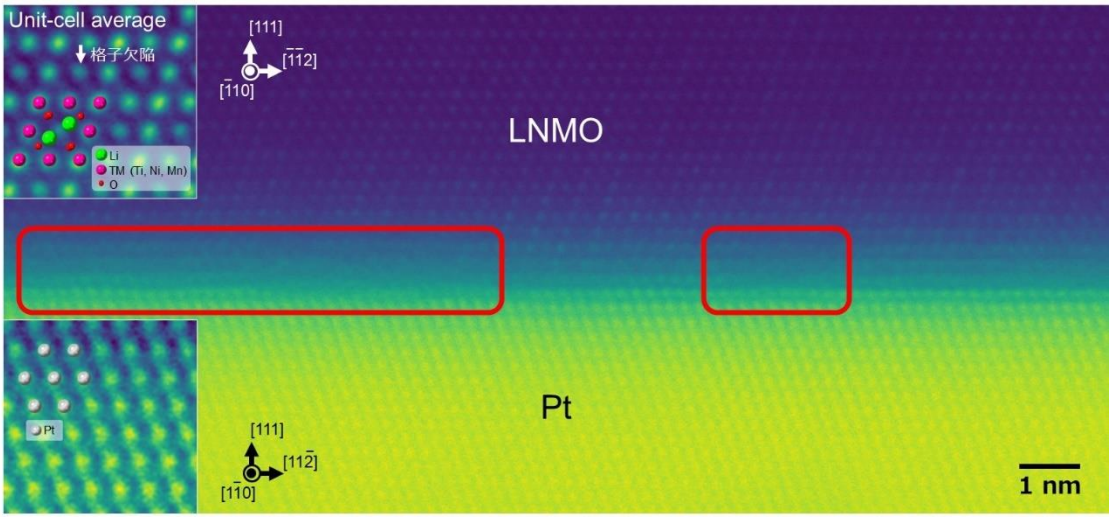


図 3.4.5.1　薄膜積層型電池の LNMO/Pt 界面から取得した ADF-STEM 像。左上および左下の挿入図はそれぞれ LNMO および Pt 領域から得られたユニットセル平均像である。

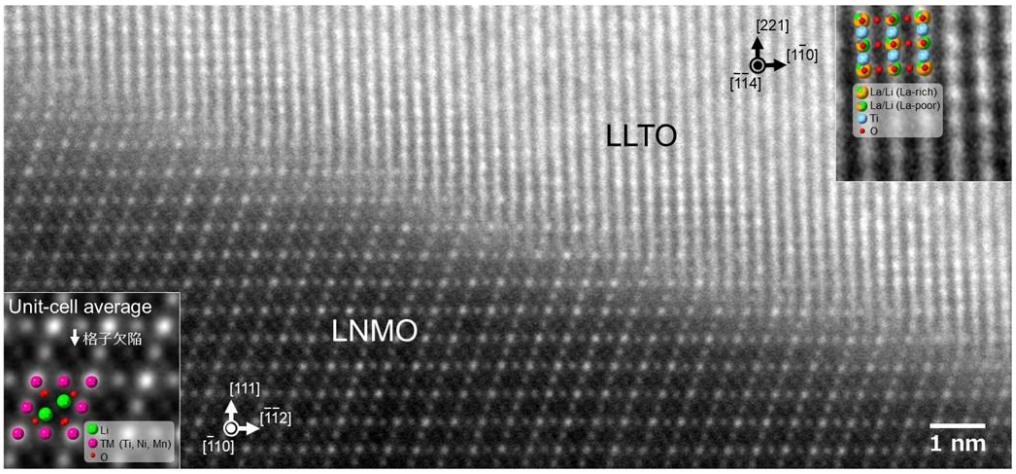


図 3.4.5.2　薄膜積層型電池の LLTO/LNMO 界面から得られた ADF-STEM 像。右上および左下の挿入図はそれぞれ LLTO および LNMO 領域から得られたユニットセル平均像である。

3.4.6　理論計算によるカチオン欠損ペロブスカイト型構造 LLTO の解析

3.4.6.1 第一原理計算による LLTO の最安定構造の探索

$Li_{3x}La_{(2/3-x)}TiO_3$（LLTO）酸化物固体電解質は、A サイト欠損層状ペロブスカイト型構造 $(A1,A2)B_2O_6$ から成り、その原子配置については、いくつかの構造モデルが提案されてきている[4-7]が、詳細な配位構造については検討されていなかった。そこで、LLTO の結晶構造におけるエネルギー的に安定な Li と La 元素の配置を検討するため、Li と La が 1:1 の組成比をもつ $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の正方晶型単位セルについて、第一原理計算を行った。その結果、超格子サイズが 3×3×1 より大きければ、Li と La が両方とも A サイトに占有する最もシンプルな構造モデルでも、対称性の異なる構造の種類は 100 万以上となることがわかった。

この多量な構造モデルを計算するのは不可能のため、まず、1×1×1（＝単位セル）を用いた $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の構造モデルにおいて、Li 原子の配置について計算を行った。その結果、Li は、A サイト自体に占有する（図 3.4.6.1(a)）より、A サイトの中間にある窓サイトに占有する（図 3.4.6.1(b)）方がエネルギー的に低いため、中性子回折の実験結果[6,7]の通りに Li が A サイト自体に占有しないことが確認できた。我々の計算結果のように、Li イオンが主に窓サイト、あるいは窓サイト近傍に占有する計算モデルも一部他機関からも報告されてきている[8,9]が、Li が A サイトを占有すると考えている研究者が少なくない[10-15]。また、結晶構造における La の配置が Li イオン拡散機構に与える影響はまだ詳しく検討されていない状況である。

そこで、構造モデルを拡張して、3×3×1 の超格子に基づいた様々な計算モデルを用いることで、La と Li の配置と構造安定性を網羅的に検討し、その中で抽出した最も安定な結晶構造における Li イオンの拡散機構について解析した。

まず、3×3×1 の超格子における A1 層と A2 層の La 濃度を系統的に変更し、第一原理計算を用いて、構造緩和を行い、緩和後の格子エネルギーを比較した。各々の構造モデルは、Supercell[16]というソフトを用いて初期配置として A サイトに Li と La の配置の組み合わせの数を計算し、それぞれの La 濃度による構造モデルの数を表 3.4.6.1 に示した。ここで、A2 層の La 濃度は c（c =La/(La+Li)）の場合、A1 層にある Li の濃度は 1-c と固定した。また、c > 0.5 の場合、A1 層が A2 層となり、A2 層が A1 層となるため、18 個の A サイトをもつ 3×3×1 超格子では、c = 4/9 までしか計算する必要なく、c = 0 から 1 まで計算した格子エネルギーをプロットすると、図 3.4.6.2 に示したように、c=0.5 が対称面となる。格子エネルギーと La 濃度の依存性は図 3.4.6.2 に示した。この結果から①A1 層に 100%La、A2 層に 0%La が配置する構造が最も不安定であり、②A1 層に 33%La、A2 層に 67%La が配置する構造が最も安定であることがわかった。また、A1 層に 33%La の構造モデルと A1 層に 44%La の構造モデルのエネルギー差は大きくないため、A1 層/A2 層の La 濃度比は丁度 2 で固定値ではなく、1～2 の範囲内であると考えられる。実験（例えば、STEM 像観察または X 線回折）により、A1 層/A2 層の La 濃度比は固定値ではないため、この結果は実験と一致すると考えられる。

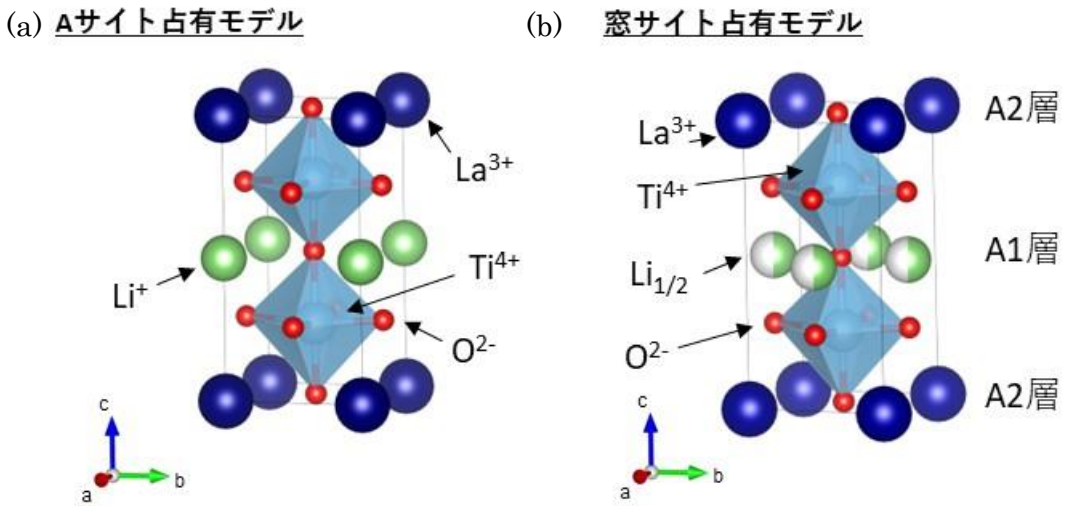


図 3.4.6.1 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の構造モデル。

表 3.4.6.1　3×3×1 超格子構造における A1 層と A2 層の La 濃度による対称性の異なる構造の数。

A1 層の La/(La+Li)比,	構造数
0	1
1/9	3
2/9	26
3/9	118
4/9	250

次に、エネルギーの低い緩和した構造モデルのカチオン配置を見ると、La が A サイトを占有することを確認したが、Li が A サイトからずれ、窓サイトまたは窓サイト近傍に移動したことがわかった。これは、1×1×1 超格子セルの計算結果と同じ傾向であるため、最もエネルギーの低い構造の La 配置を固定し、それぞれの窓サイトの対称性が異なる構造種類を計算して、構造モデルを作成した。また、実際の材料では、A1 層にある Li 濃度が 1-c（c=La 濃度）に限定されるわけではないため、3×3×1 超格子モデル内に A1 層の Li 原子数が 3 から異なるケースも検討した。しかし、小さな構造モデルでも、窓サイトの数が多いため、対称性の異なる構造種類の数が大変多かった（それぞれの配置の組み合わせでは 15,148,224 種類、4,869,072 種類、787,644 種類）。第一原理計算を用いて全部の構造モデルを計算するのは不可能であるため、緩和前の構造モデル（初期構造）のマーデルングエネルギーを算出し、それぞれの初期配置におけるマーデルングエネルギーが最も低い 150 モデルを選択し、第一原理計算を用いて構造を緩和した。A1 層の Li 原子数に対してそれぞれの格子エネルギーを図 3.4.6.3 にプロットした。その結果、A1 層に La 濃度が 33.3%の場合、6 つの Li が窓サイト（または窓サイト近傍）にある構造の方が最もエネルギーが低いことがわかった。また、A サイトから窓サイトに緩和した構造モデルより、初期構造として Li が窓サイトを占有するモデルの方が、わずかにエネルギーが低いことから、Li イオンが優先的に窓サイトを占有する可能性が高いことが示唆される。ペロブスカイト型構造では A サイトが 12 配位であるため、イオン半径の大きい La が優先的に占有し、イオン半径の小さな Li は、A サイトに配位することは不安定であるため、より狭い配位環境である窓サイトを占有すると考えられる。

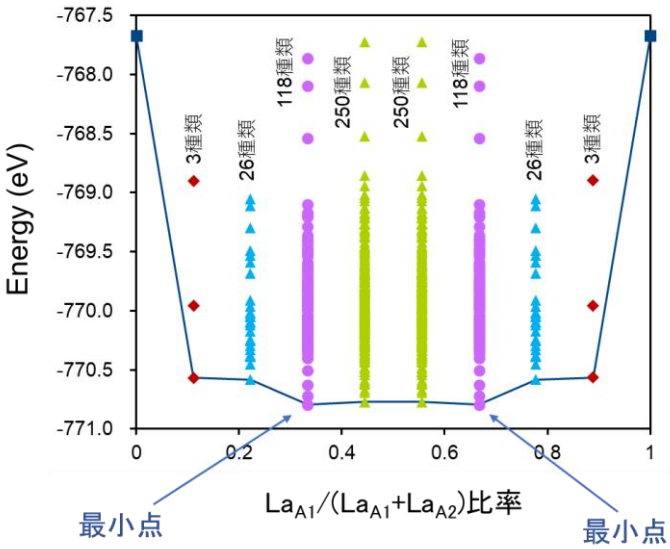


図 3.4.6.2　A1/(A1+A2)の La 占有率比に対する $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の 3×3×1 スーパーセルの格子エネルギー。

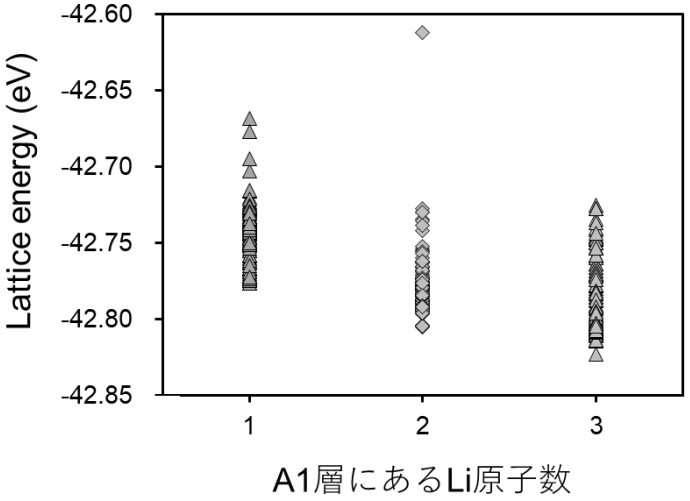


図 3.4.6.3 3×3×1 超格子における最安定な La 配置構造に基づいた Li 配置と格子エネルギーの相関。

La と Li 配置の構造計算で得られた最も安定な結晶構造を図 3.4.6.4 に示すが、A1 層には 3 つの La 原子と 6 つの Li 原子があり、A2 層には 6 つの La 原子と 3 つの Li 原子が存在している。

次に、A1 層における Li イオンの拡散経路について検討を行った。過去に提案されている Li イオンの拡散経路は、*c* 軸方向から A1 層を観察すると、模式図（図 3.4.6.5 (a)）の矢印で示すように、Li が A サイト経由で移動する経路である [13,14]。そこで、本研究では、窓サイト間の格子間サイト経由（図 3.4.6.5 (b)）で移動する経路についても検討した。それぞれの経路の障壁エネルギーを求めるため、第一原理計算である Nudged Elastic Band（NEB）法 [17]を用いて、結晶における Li イオンの拡散前後の位置によるエネルギー変化を計算した。図 3.4.6.4 に示している LLTO 結晶の中には、いくつかの局在環境が異なる拡散経路がある。図 3.4.6.6 に、それぞれの拡散経路における障壁エネルギーをプロットした。この場合、A サイト経由の拡散経路での障壁エネルギーは 0.4eV 以上であり、格子間経由の障壁エネルギーは 0.1eV であった。したがって、計算結果より、A サイト経由の直線的な経路より、ジグザグ的な格子間サイト経由の経路が移動しやすいことを明らかにした。一般に、室温で Li イオン伝導できる障壁エネルギーは 0.25eV 以下が必要であると考えられていることから、A1 層での Li イオン伝導は格子間サイト経由の経路が優位であることが理解できる。

Li イオンの拡散メカニズムをこれほど詳細に調査したのは本研究が初めてであり、本成果を基に、今後も、LLTO における Li イオン伝導機構の解明と構造設計指針を提供していけるものと考えている。

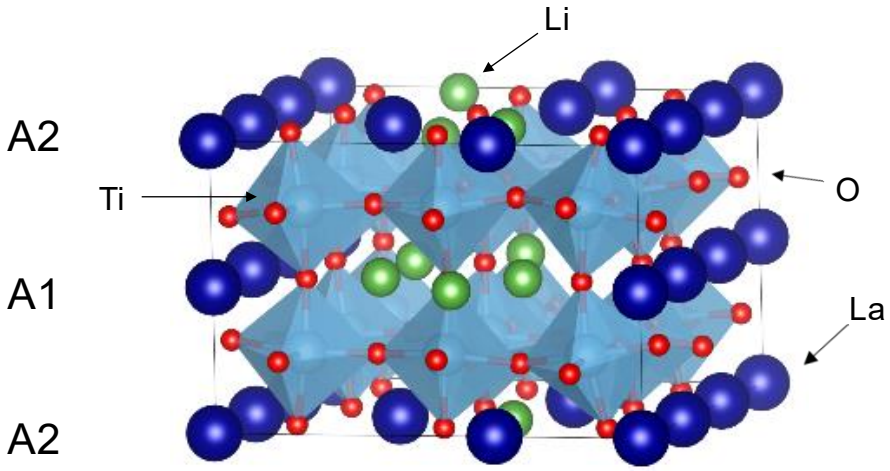


図 3.4.6.4 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の 3×3×1 スーパーセルの最安定構造。

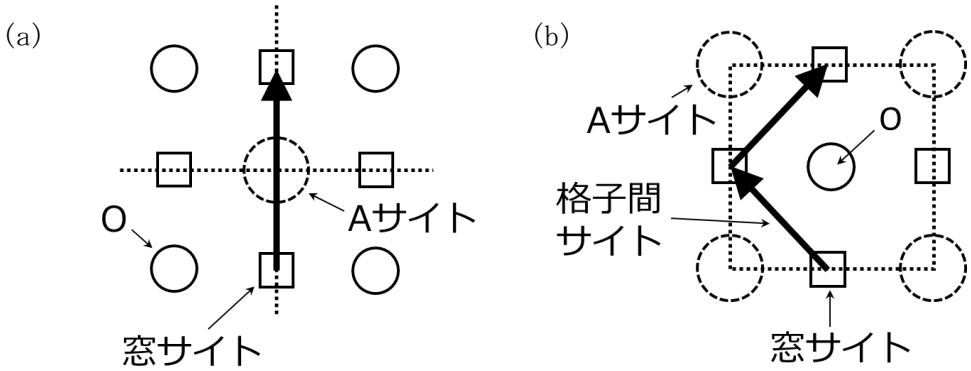


図 3.4.6.5 ペロブスカイト型構造の *c* 軸方向から観察した A1 層の Li 拡散経路；(a)A サイト経由、(b)中間サイト経由。

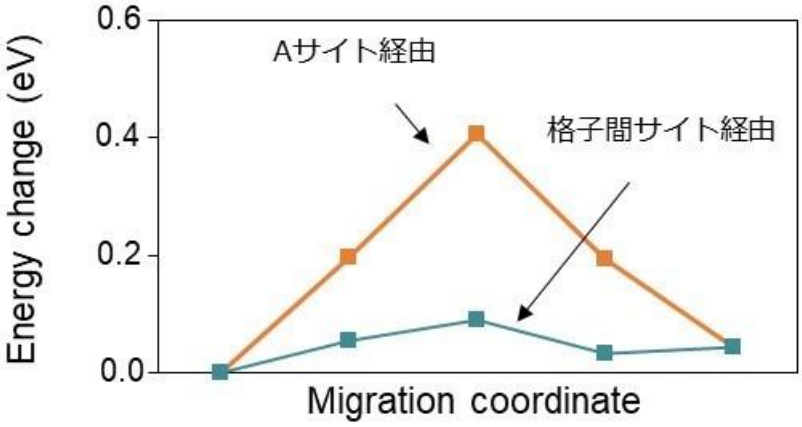


図 3.4.6.6 NEB 法による A サイト経由および中間サイト経由の Li イオン拡散機構のエネルギー障壁。

LLTO は、完全結晶より拡張欠陥を多く含み、構造の対称性が低いため、さらに大きな構造モデルを利用する必要がある。例えば、図 3.4.6.7 に、$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ における最も単純な 90° ドメイン境界の構造モデルを示している。本モデルでは 2 つのドメインに La と Li は別々の層状構造を占有する。モデルの厚さは格子定数 a の 2 倍であれば、原子数は 320 となる。このようなドメイン境界と比べ、双晶境界（または粒界）の対称性はさらに低い。例えば、図 3.4.6.8 (a)には、Sasano らが観察した Σ5 傾角粒界近傍における La と Ti の原子列を可視化した HAADF-STEM 像を示す [17]。La と Li の割合や 3 次元的な配置は、不明であるが、STEM 像に基づいて、いくつかの候補初期構造モデルを作成し第一原理計算による構造緩和を行った。候補構造の中から、372 原子にある $Li_{0.37}La_{0.54}TiO_3$ と一致する粒界モデルがよく収束した。図 3.4.6.8 (b)には ABF-STEM 像の上に緩和後の粒界構造を載せている。カチオン配置もアニオン配置も実験で観察されたスポットとほぼ一致するため、実際の構造に近い粒子モデルができたと考えられる。今後は、この粒子モデルを利用して、Σ5 傾角粒界の詳細な計算解析を進める予定である。

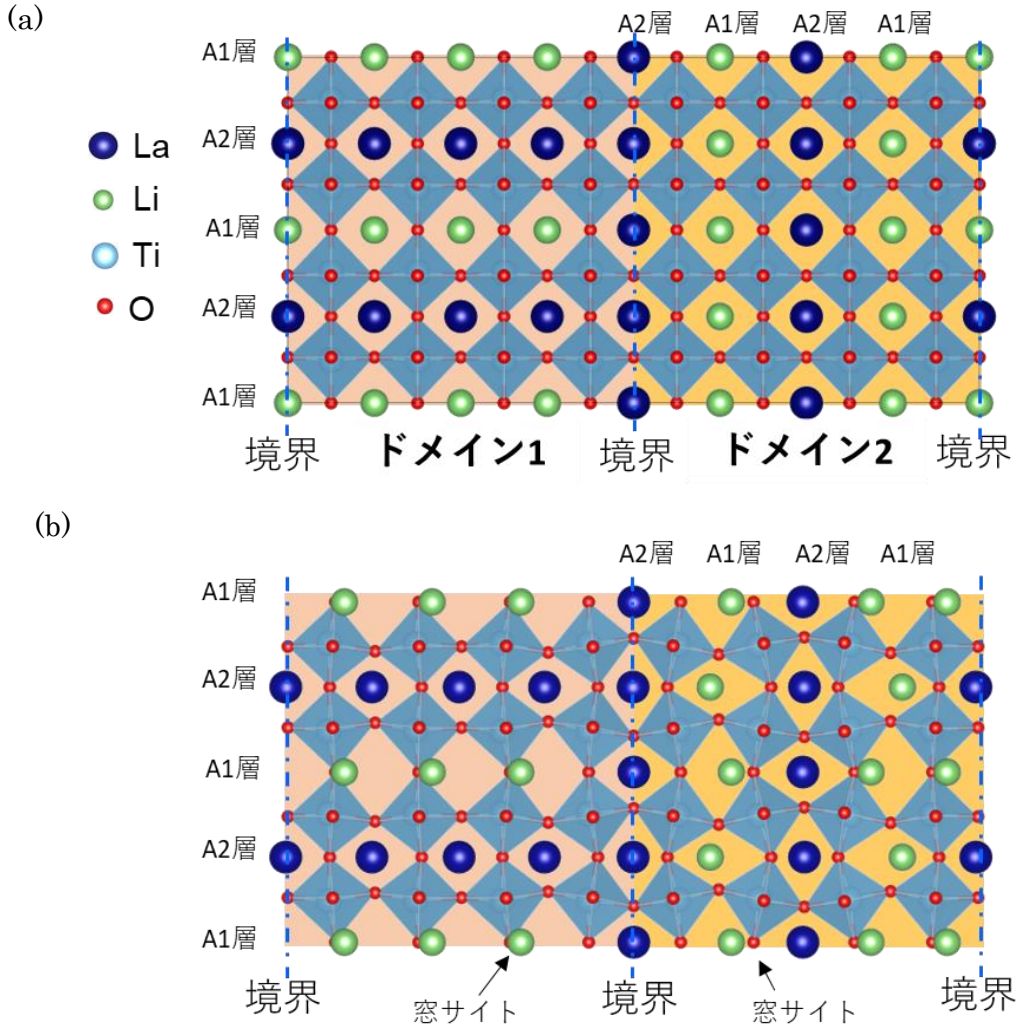


図 3.4.6.7： $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の 90° ドメイン境界の構造モデル。３次元周期境界モデルなので、２つの対称性的に一貫する境界が生成されている（真中と左右エッジ）。(a)構造緩和前（初期構造）；(b)構造緩和後。緩和後、Li イオンは窓サイトまたは A サイトと窓サイトの中間の位置を占有する。八面体の傾斜が大きなところもある。

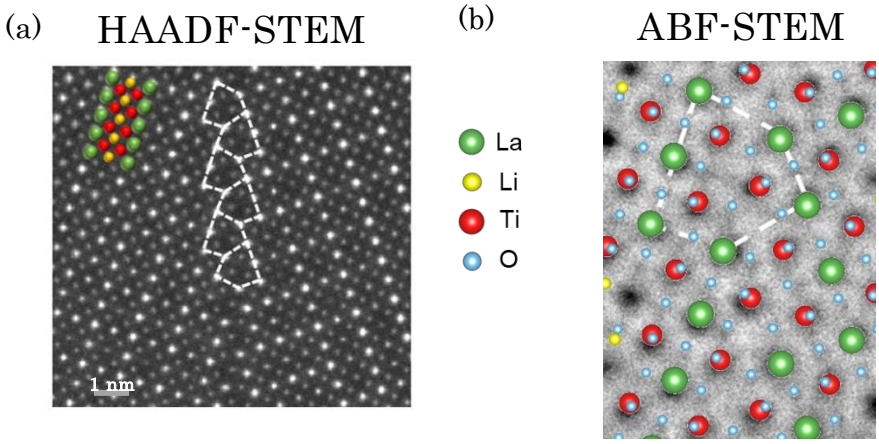


図 3.4.6.8：(a)Sasano ら [17] に観察された $Li_{0.30}La_{0.57}TiO_3$ における Σ5 粒界の HAADF-STEM 像。明るい点は La と Ti の原子列と一致する。(b) LLTO における Σ5 粒界の構造モデル（緩和後）の原子配置。組成は $Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$ と一致する。

3.4.6.2 LLTO 中の Li イオン拡散の分子動力学（MD）計算

カチオン欠損ペロブスカイト型 LLTO では、A サイトは部分占有率であり、非規則的な原子配置であるため、数多くの構造モデル設計が可能である。特に、モデルサイズ（原子数）が大きくなれば大きくなる程、異なる A サイト配置に関して組み合わせ爆発が起こる。構造の理論計算が大変困難な材料系であることは、理論計算の先行研究が殆ど報告されていない理由の一つである。すべての組み合わせを検討することは不可能であるため、本研究では La 濃度の異なる数種類の LLTO について A1/A2 層の占有率を調整して、それぞれの層に A カチオンをランダムに分布させた。最初の段階として、単結晶の LLTO の Li/La 濃度とカチオンサイトの配置などを検討した。

数百個原子以上の構造モデルを使う場合、第一原理計算の計算コストがとても高くなってしまい、様々な大きな構造モデルを MD 法で検討するのは不可能であるため、より軽い（計算スピードの速い）方法を利用する必要がある。そこで、本研究では、第一原理分子動力学計算による原子配置およびエネルギーの関係（トレーニングデータ）を用いて、機械学習フォースフィールド（Machine Learning Force Field, MLFF）を作成し、この MLFF を原子数の多い構造モデルに適用した。MLFF の作成に成功すれば、第一原理計算と同様な精度で計算結果を得られる可能性がある。また、MLFF が正しく再現できる構造や計算条件（温度など）は、トレーニング（訓練）データや計算条件に強く依存することがわかってきている。

本研究では、前述の第一原理計算で得られた $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の 3×3×1 正方晶スーパーセルにおける最安定な構造モデルを様々な温度で第一原理分子動力学（FPMD）法を行い、On-the-fly フィッティング法 [18] を用いて、MLFF のトレーニングを開始した。On-the-fly フィッティング法は、FPMD 法から得られる原子配置とエネルギーの関係をその場で MLFF の訓練に利用し、MLFF の最適化が効率的に実施できる手法である。次に、MLFF を改良するため、最安定ではない $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の構造モデルにもフィッティングを行い、さらに、640 原子を含んだ 90° ドメイン境界の構造モデルにもフィッティングを行った。

様々な LLTO 構造モデルに適用して、信頼性が十分高い MLFF が出来てから、より大きな構造モデルを作成し、MLFF 用 MD 計算を行った。様々な組成において、単結晶モデルとドメイン境界モデルを有限温度で検討した。Li 原子が軽くて、振動頻度が速いため、FPMD のステップサイズを 1fs（1 フェムト秒）に設定した。MD 法では数百ピコ秒での動きしか対応できないため、Li イオン拡散挙動を評価するために、比較的に高い温度（900K～1200K）を用いて移動を加速した。構造モデルの緩和時間を含めて、計算のステップ数は 100,000 であった。計算条件としては、原子数、圧力と温度を一定とした（NPT）アンサンブルを利用した。

Li の移動を評価するため、平均二乗変位（*msd*）を計算した。Msd は運動の大きさをあらわす統計処理指標としてある時間内中の運動の始点と終点の距離の二乗の平均値を以下の式で計算する：

$$Mean\ square\ displacement, msd == \frac{1}{NN_t}\sum_{n=1}^{N}\sum_{t_0}^{N_t}|r_n(t+t_0)-r_n(t_0)|^2$$

$r_n(t)$ = 原子 n の配置（時間 t における）
N = 原子の合計数
t_0 = 基点時間
N_t = 時間シリーズ数（t_0 に使用スライス数）

ここで、*msd* の勾配は拡散係数に比例するので、*msd* 値およびその勾配から Li イオンの拡散挙動を評価することができる。

3.4.6.3 単結晶 LLTO 中の Li イオン拡散の分子動力学計算

単結晶の第一原理計算の成果（図 3.4.6.2）の通り、実際の LLTO 結晶には A1/A2=0/100%La 系の構造は存在しないが、より実際の構造に近い構造モデルを検討する前に、$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ において、A1/A2=0/100%の La 濃度配置モデルを作成し、MD 計算により Li の移動を解析した。図 3.4.6.9 には $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の単結晶計算モデルの初期配置および La カラム密度を (b)[001]方向、(c)[010]方向、(d)[100]方向からそれぞれ観察した場合のプロット図を示す。次に、図 3.4.6.9 を初期構造として、A2 層の La と A1 層の Li を一部交換し、La の占有率を A1/A2=33/67 という比率の構造モデルを作成した（図 3.4.6.10）。また、La 濃度の影響を検討するため、$Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$、$Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$ および $Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$ の単結晶モデルを作成し、MD 計算を行った。構造の詳細は表 3.4.6.2 にまとめた。

図 3.4.6.9 と、図 3.4.6.10 の $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ のそれぞれの占有率の異なる構造モデルにおける 1200K での Li イオンの *msd* の時間推移を図 3.4.6.11 に示す。

La の占有率が A1/A2=0/100 の配置モデル（図 3.4.6.9）の構造の場合、図 3.4.6.11(a)に示した *msd* 結果により、Li イオン拡散が遅くて、1200K の高い温度でも、平均的には各 Li イオンは遠くまで移動しない。La が 100%配位している A2 層が Li の移動を妨害するため、c 方向＝[001]には *msd* の傾きが 0 となる。一方、面内（*a*=[100]および *b*=[010]方向）では、Li が少し移動することが確認できた。また、La の占有率が A1/A2=33/67 の構造モデルでは、図 3.4.6.11(b)に示すように、A1/A2=0/100 のモデルと比べて、*msd* の傾き（Li の平均拡散距離）が凡そ 30%高くなった。これは、A2 層には A サイト空孔があるため、Li が *a*/*b* 方向だけではなく、*c* 方向にも拡散が可能となるためと考えられる。

表 3.4.6.2　MD 計算用 LLTO の単結晶モデル。

組成	La の A1 層/A2 層の占有率	原子数
$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$	0/100	3,240
$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$	33/67	3,240
$Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$	34/76	3,172
$Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$	39/77	3,136
$Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$	44/78	3,100

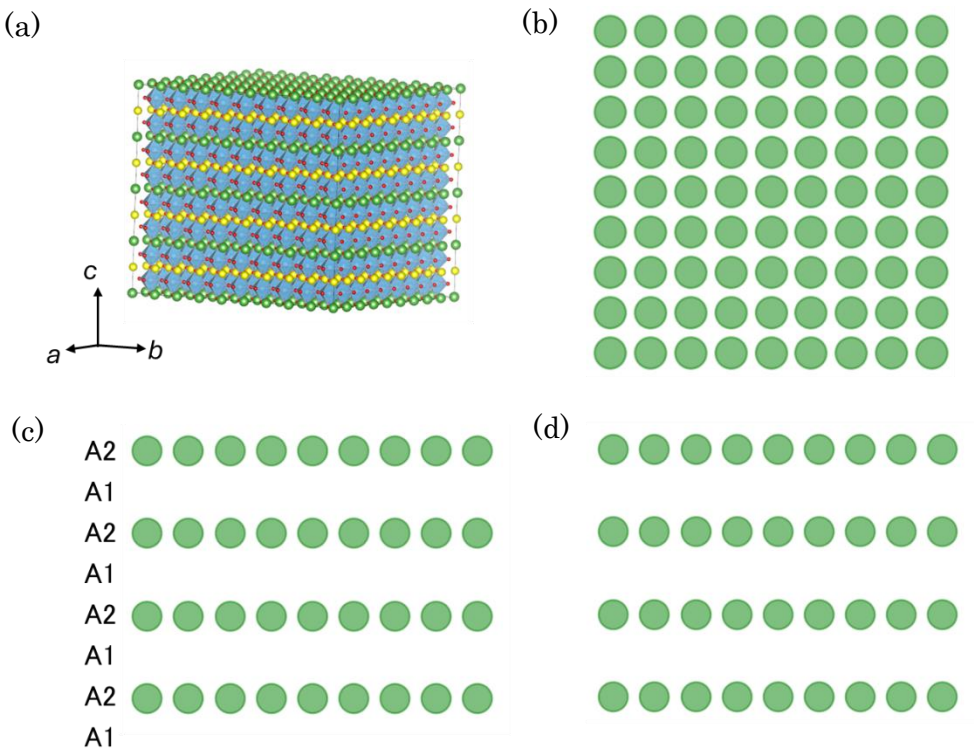


図 3.4.6.9 (a) A1 層の La 占有率＝0%、A2 層の La 占有率=100%　$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の単結晶モデルの初期配置 (La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色) ; La カラム密度のプロット(b)[001]方向 ; (c)[010]方向 ; (d)[100]方向から観察。

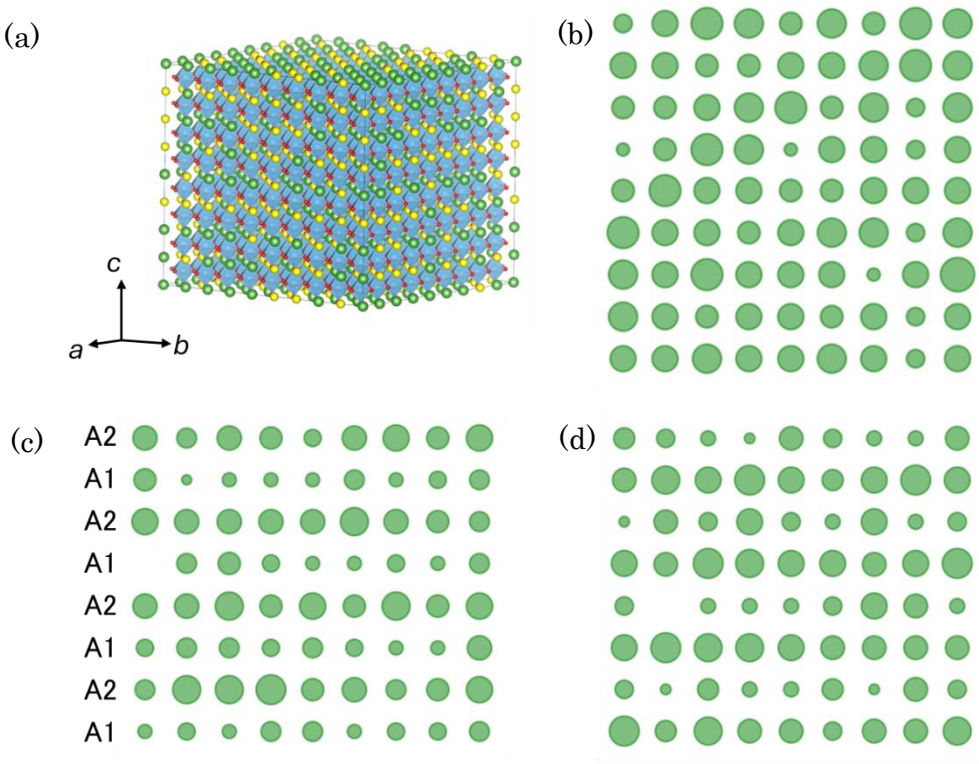


図 3.4.6.10 (a) A1 層に La/Li は 33:67 比の占有率、A2 層に La/Li は 67:33 比の占有率である　$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の単結晶モデルの初期配置(La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色) ; La カラム密度のプロット(b)[001]方向 ; (c)[010]方向 ; (d)[100] 方向から観察。

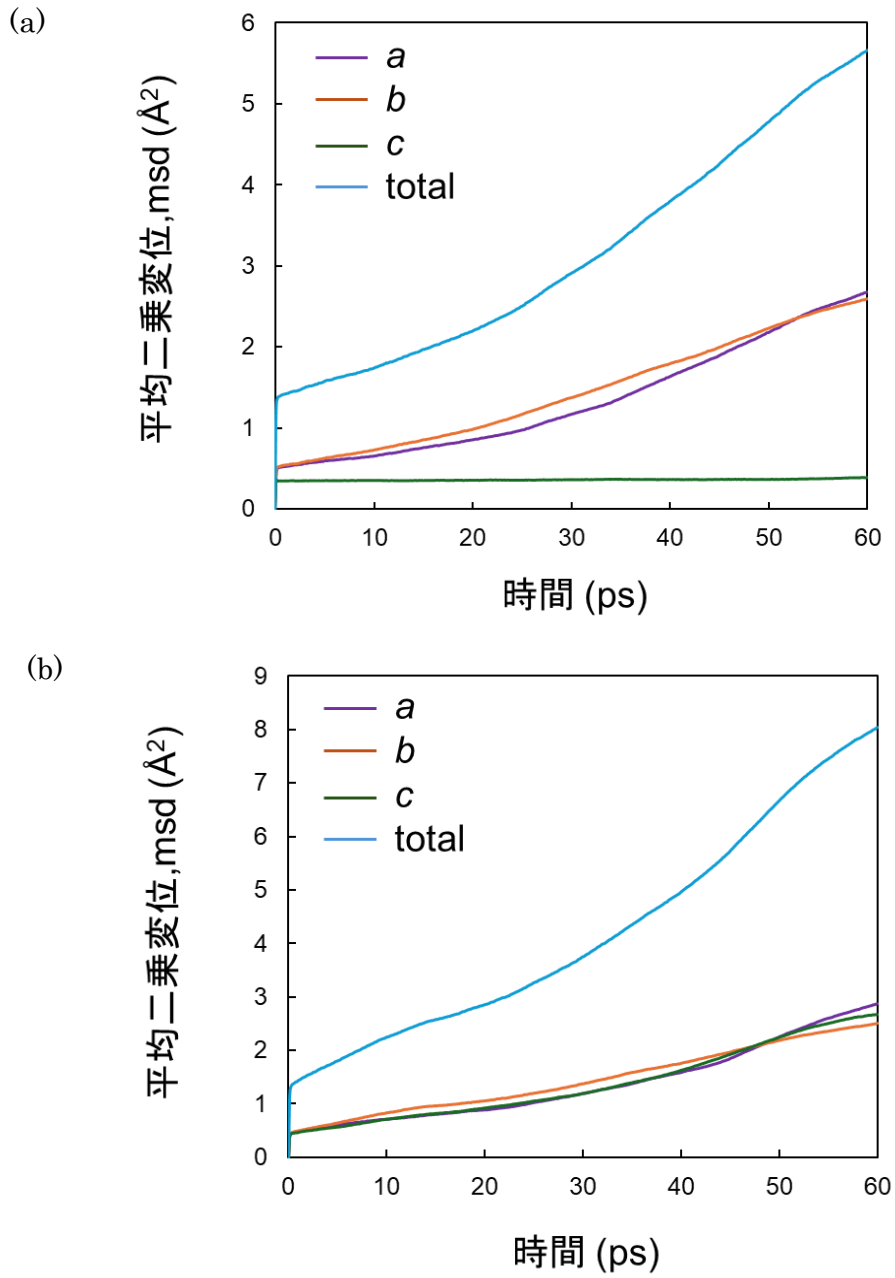


図 3.4.6.11 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の単結晶における 1200K での Li イオンの *msd*（*a,b,c* 方向の部分と総合値）；(a)A1 層の La 占有率＝0%、A2 層の La 占有率=100%；(b) A1 層の La 占有率＝33%、A2 層の La 占有率=67%。

$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 組成の LLTO 試料は、実験的にも、Li イオン伝導率が低い組成であることが報告されており、理論計算から msd 値が低いことと一致する。そこで、より La 濃度の高い構造モデルを作成した。図 3.4.6.12、図 3.4.6.13 および図 3.4.6.14 に、$Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$、$Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$ および $Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$ のそれぞれの構造モデルおよび La カラム密度のプロットを示す。ここで、*msd* の勾配は拡散係数に比例することから、*msd* 値およびその勾配から Li イオンの拡散挙動を評価できる。ここで、図 3.4.6.15 (c)の $Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$ の場合は、msd の 総計値の時間推移が 60ps で直線性が崩れ、飽和に近づいていること、また、$Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$ 組成の場合が、最も直線性が高く、勾配も大きいことから、Li 拡散係数が高いことが示唆された。実験では、$Li_{0.33}La_{0.57}TiO_3$ の組成の場合に、最も高い Li イオン伝導度が得られており、理論計算結果と近似している。実際の試料では、粒界などの欠陥構造を含んでいるため、理論値との若干のずれが生じると考えられる。

そこで次項では、ドメイン粒界での Li イオンの拡散挙動について検討を行った。

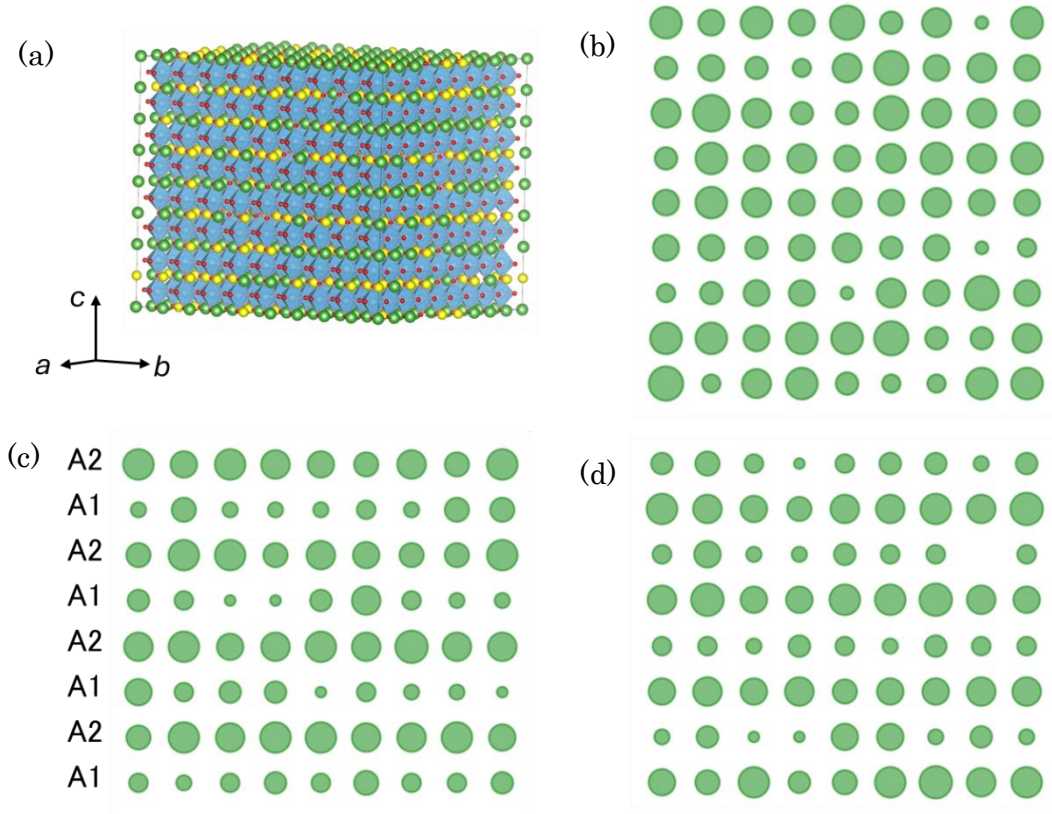


図 3.4.6.12 (a) A1 層の La 占有率＝10%、A2 層の La 占有率=90% $Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$ の単結晶モデルの初期配置(La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色)；La カラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[010]方向；(d)[100]方向。

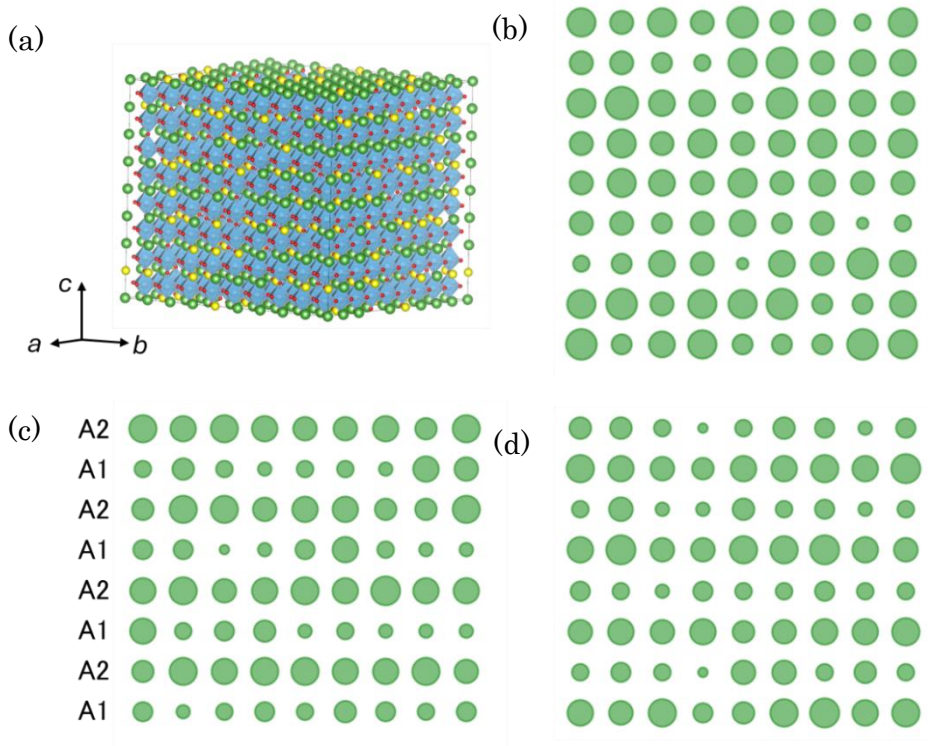


図 3.4.6.13 (a) A1 層の La 占有率＝10%、A2 層の La 占有率=90% $Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$ の単結晶モデルの初期配置 (La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色)；La カラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[010]方向；(d)[100]方向。

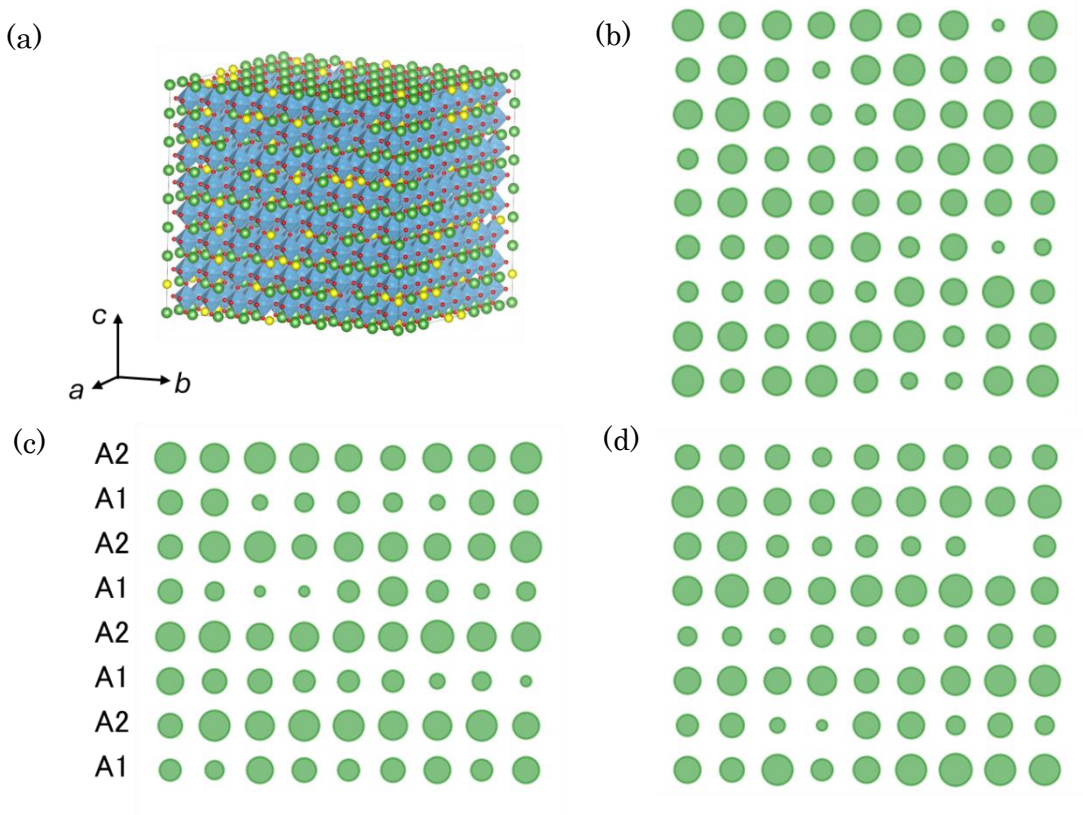
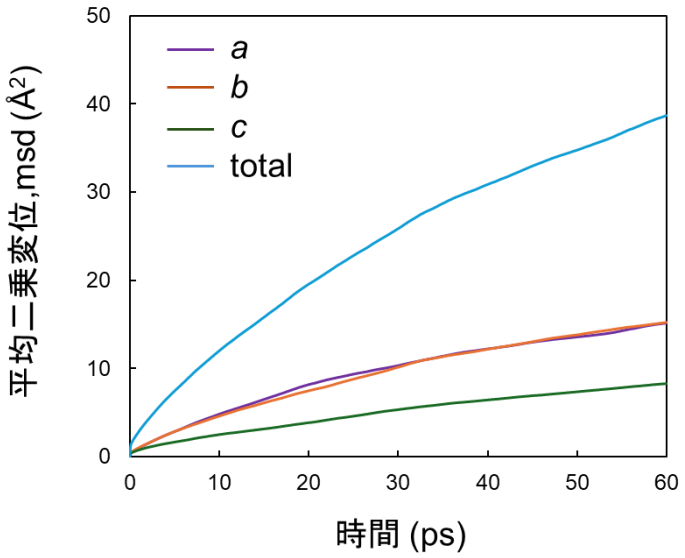
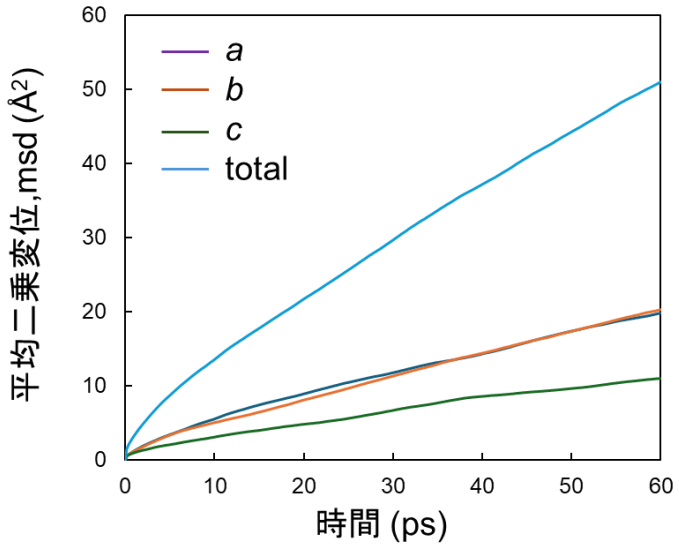


図 3.4.6.14 (a) A1 層の La 占有率＝10%、A2 層の La 占有率=90% $Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$ の単結晶モデルの初期配置(La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色)；La カラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[010]方向；(d)[100]方向。

(a)



(b)



(c)

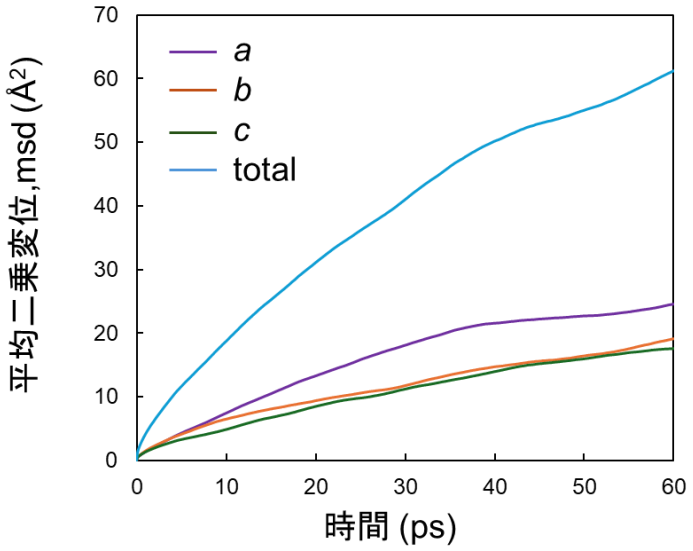


図 3.4.6.15 LLTO の単結晶における 1200K での Li イオンの *msd*（*a*,*b*,*c* 方向の部分と総計値）；(a) $Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$；(b) $Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$；(c) $Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$。

3.4.6.4 LLTO の 90° ドメイン構造における Li イオン拡散の分子動力学計算

実際の LLTO 結晶には様々なドメイン境界が存在することが透過電子顕微鏡法の観察などから知られている。正方晶系構造がお互いに 90° 回転した境界（90° ドメイン境界）は最も単純な境界であるため、表 3.4.6.3 に示すような、様々な組成や A1/A2 層占有率の構造モデルを作成した。

表 3.4.6.3　MD 計算用 LLTO の 90° ドメイン境界モデル。

組成	La の A1 層/A2 層の占有率	原子数
$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$	0/100	5,120
$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$	$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$	5,120
$Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$	40/71	5,012
$Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$	44/72	4,956
$Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$	47/75	4,896

一例として、図 3.4.6.16 に、$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 組成で、占有率が A1/A2=0/100%La の 90° ドメイン境界モデルを示す。この境界モデルを用いて、1200K での Li イオンの *msd* を計算した結果を図 3.4.6.17 に示す。

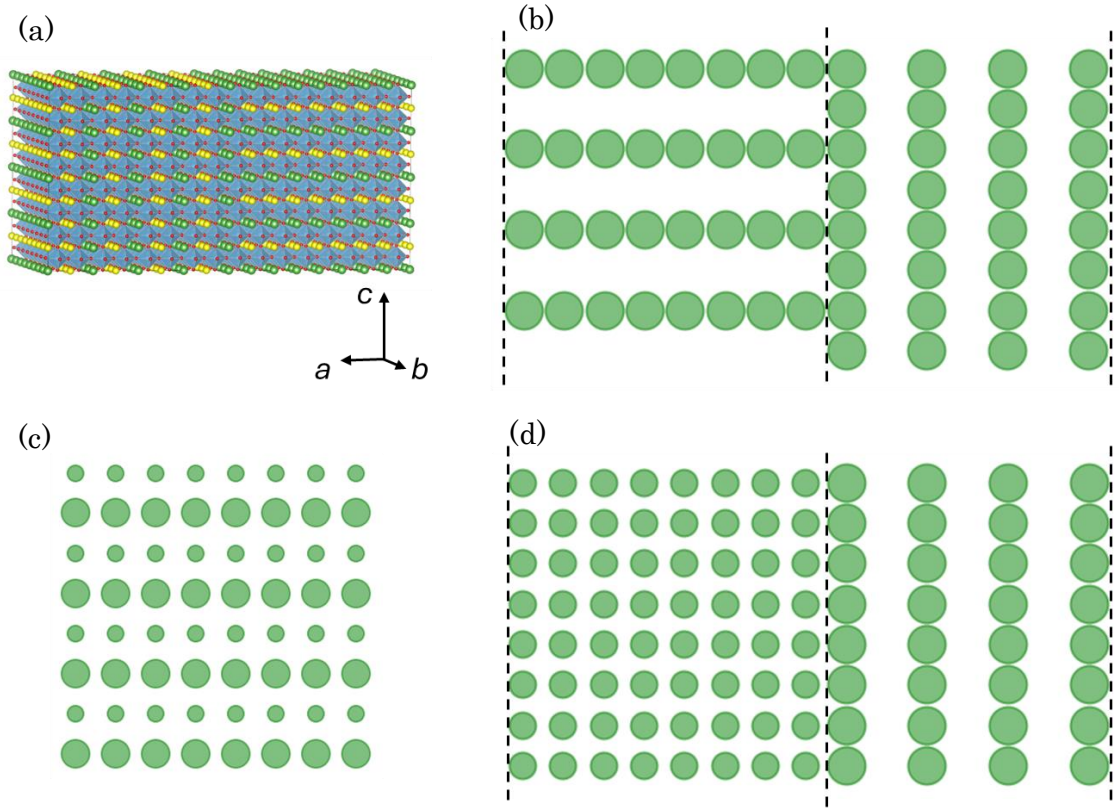


図 3.4.6.16 (a) A1 層の La 占有率＝0%、A2 層の La 占有率=100% $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の 90° ドメイン境界モデルの初期配置（La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色）; La カラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[010]方向；(d)[100]方向。点線は 2 つのドメイン境界の種類を示す。

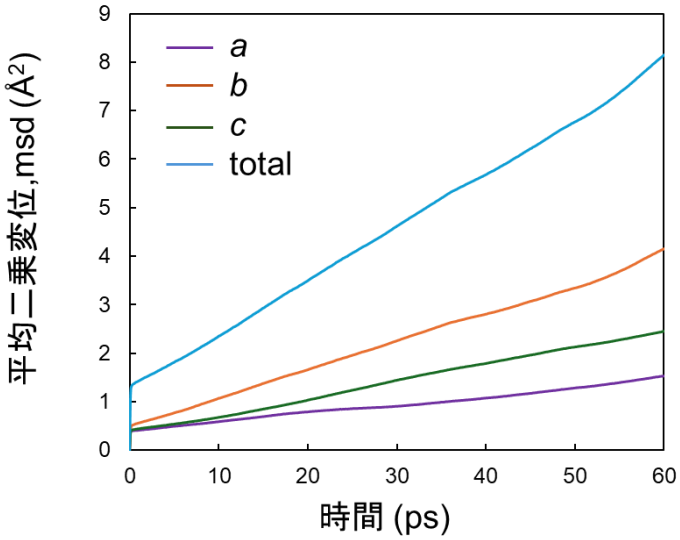


図 3.4.6.17 A1 層の La 占有率＝0%、A2 層の La 占有率=100% $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の 90° ドメイン境界モデルにおける 1200K での Li イオンの *msd*（*a,b,c* 方向の部分と総計値）。

90° ドメイン境界では、単結晶と比べ、[100]方向の Li イオン拡散が低下し、[010]方向および[001]方向には Li イオン拡散が（わずかに）高いことがわかった。ここで、図 3.4.6.16 に示すように、ドメイン境界は[100]方向との垂直であるため、[100]方向の Li イオン拡散に対してドメイン境界は、障壁となることが確認できた。一方、[010]方向は境界がなく、Li イオンの拡散に優位な A1 層が[001]方向との平行になるため、Li イオンの拡散を抑制される影響が弱くなると考えられる。

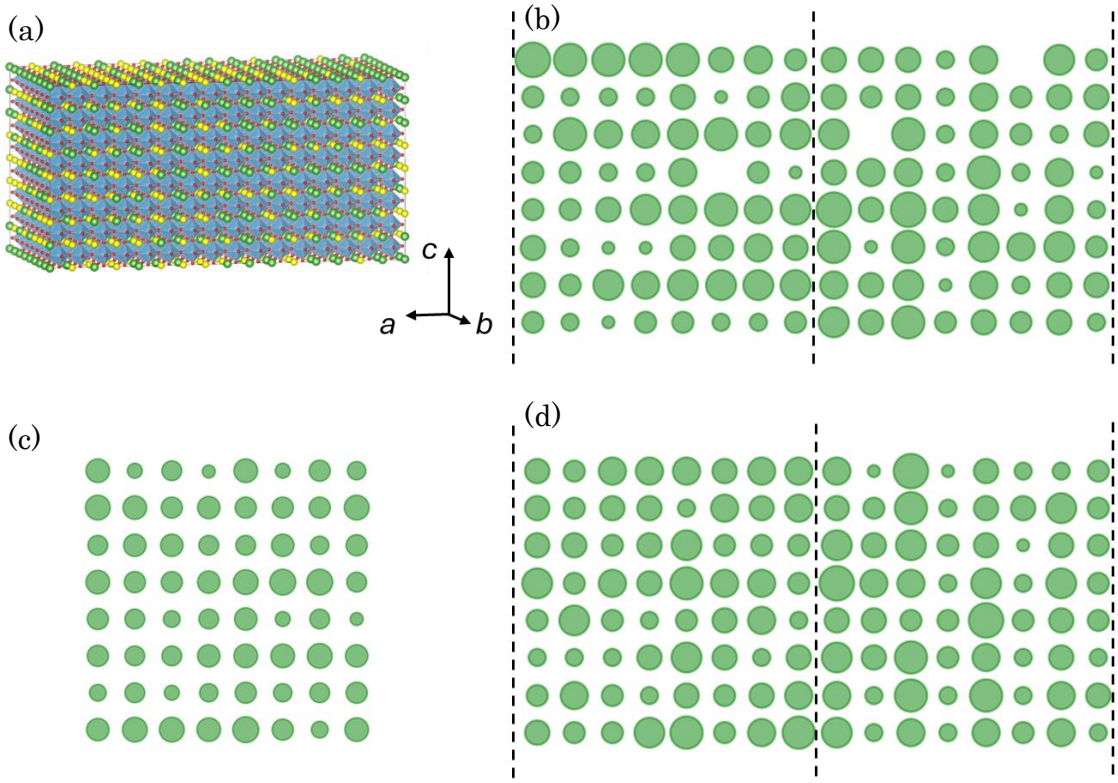


図 3.4.6.18 (a) A1 層の La 占有率＝33%、A2 層の La 占有率=67% $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の 90° ドメイン境界モデルの初期配置（La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色）; La カラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[010]方向；(d)[100]方向。点線は 2 つのドメイン境界の種類を示す。

さらに、単結晶の構造モデルと同様に、A1/A2 の La 濃度=33/67 の 90° ドメイン境界モデルを作成し、MD 計算を行って作成した構造モデルおよび La カラム密度のプロットを図 3.4.6.18 に示す。図 3.4.6.19 の msd 結果より、Li イオン拡散の方位依存性は低下したが、総 msd 値も高くない。

そこで、実験では、より高い Li イオン伝導をもつ組成にドメイン境界の影響を検討するため、$Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$、$Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$ および $Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$ の 90° ドメイン境界モデルを作成し、MD 計算を行った。それぞれの構造モデルおよび La カラム密度のプロットを、図 3.4.6.20、図 3.4.6.21 および図 3.4.6.22 に示す。図 3.4.6.23 には、それぞれの 90° ドメイン境界モデルにおける *msd* プロットを示す。単結晶の成果と同様に、$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ より msd 値も 10 倍以上増加し、Li イオン拡散が大きく向上することが確認できた。また、ドメイン境界のない方向（[010]方向）には、Li イオン拡散が最も速いが、$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ と比べて、[100]方向と[001]方向との差が大きくない。A1/A2 層の La 濃度比率が減少すれば、拡散の異方性およびドメイン境界の障壁効果が弱くなると考えられる。

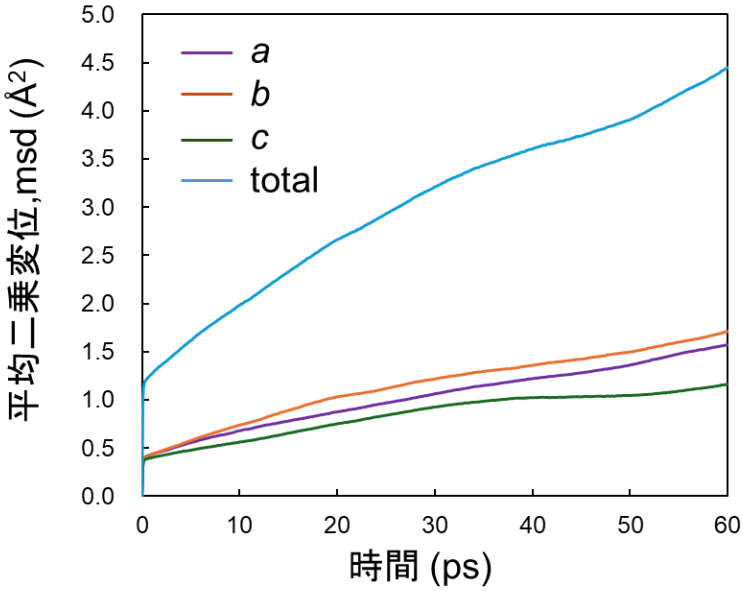


図 3.4.6.19 A1 層の La 占有率＝33%、A2 層の La 占有率=67% $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ の 90° ドメイン境界モデルにおける 1200K での Li イオンの *msd*（*a,b,c* 方向の部分と総計値）。

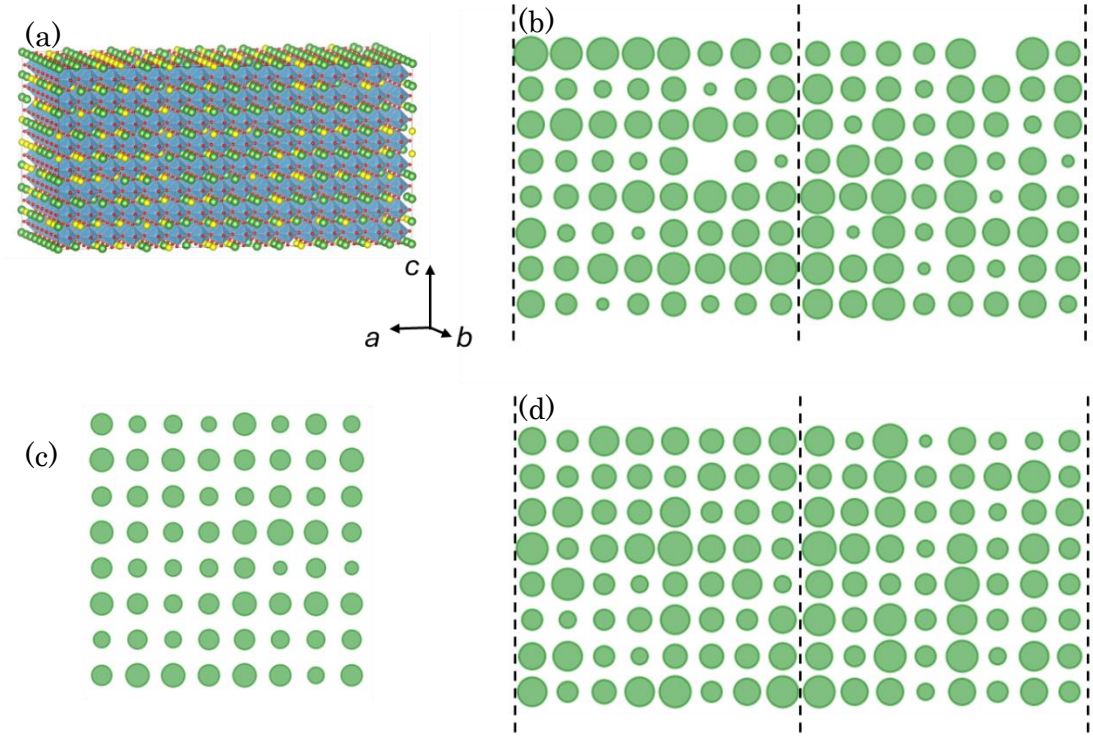


図3.4.6.20 (a) A1層のLa占有率＝33%、A2層のLa占有率=67% $Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$の90°ドメイン境界モデルの初期配置(La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色)；Laカラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[010]方向；(d)[100]方向。点線は2つのドメイン境界の種類を示す。

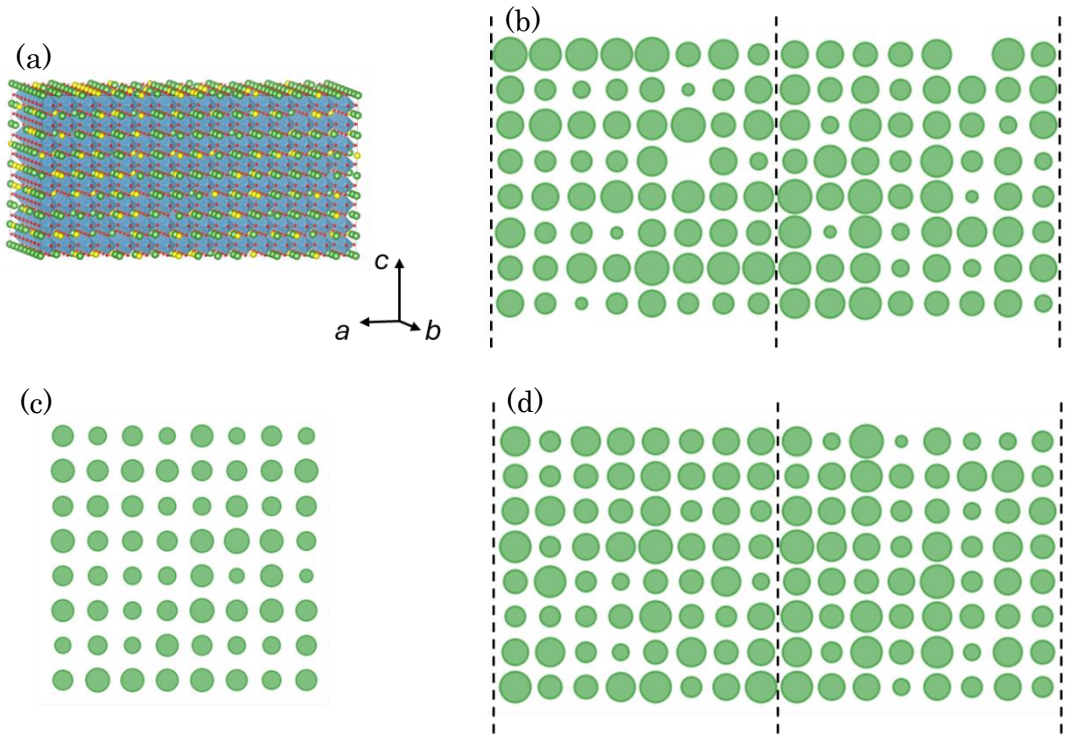


図 3.4.6.21 (a) A1 層の La 占有率＝33%、A2 層の La 占有率=67% $Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$ の 90° ドメイン境界モデルの初期配置(La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色);La カラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[010]方向；(d)[100]方向。点線は 2 つのドメイン境界の種類を示す。

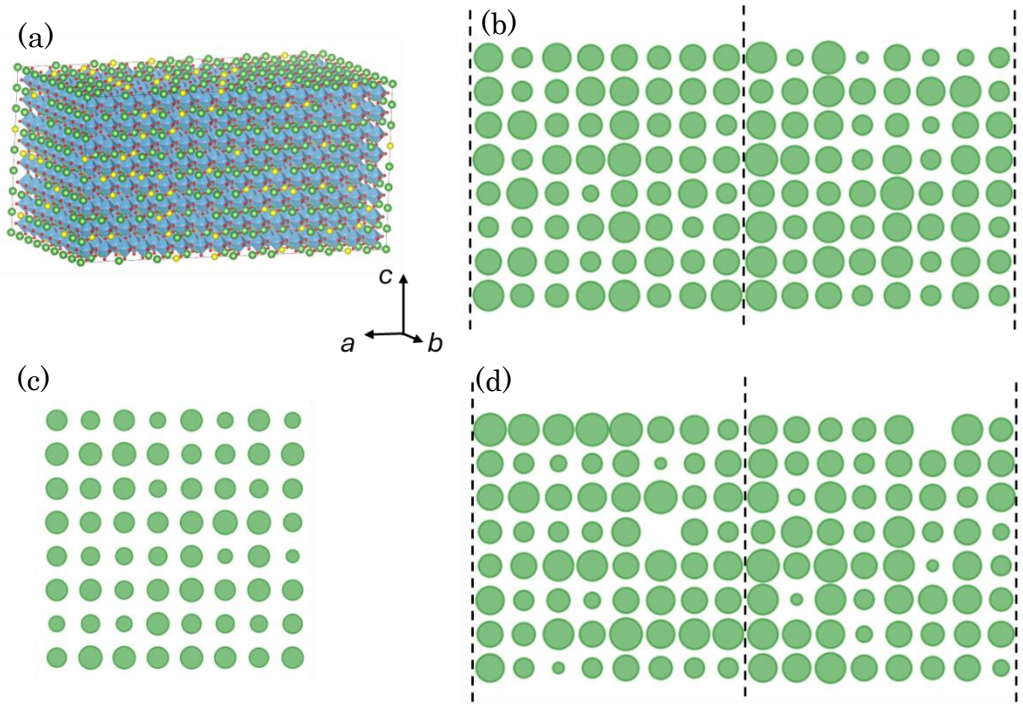


図 3.4.6.22 (a) A1 層の La 占有率＝33%、A2 層の La 占有率=67% $Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$ の 90° ドメイン境界モデルの初期配置(La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色);La カラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[010]方向；(d)[100]方向。点線は 2 つのドメイン境界の種類を示す。

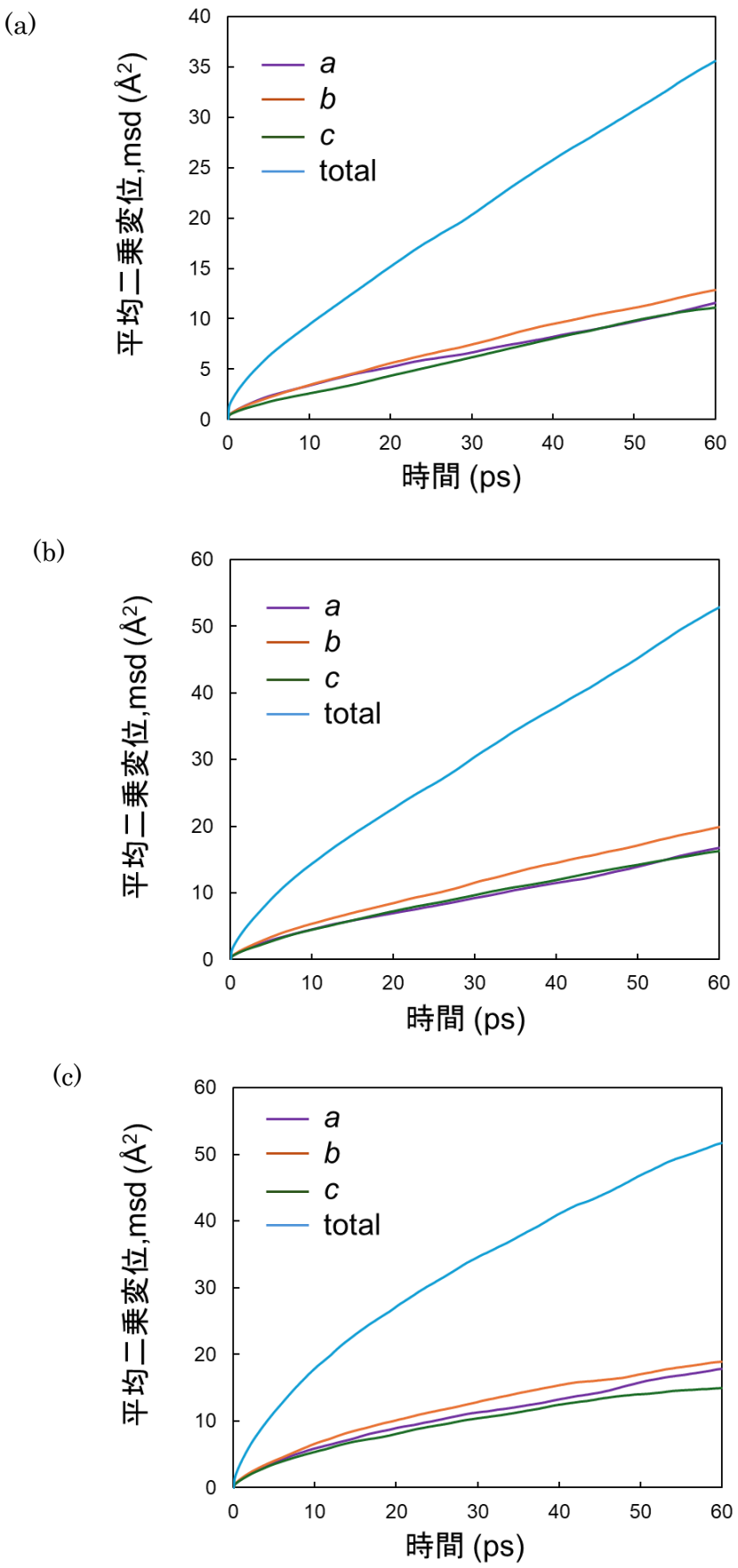


図 3.4.6.23 LLTO の 90° ドメイン境界モデルにおける 1200K での Li イオンの *msd*（*a*,*b*,*c* 方向の部分と総計値）；(a) $Li_{0.34}La_{0.55}TiO_3$；(b) $Li_{0.26}La_{0.58}TiO_3$；(c) $Li_{0.17}La_{0.61}TiO_3$。

3.4.6.5　LLTO の 45° ドメイン境界における Li イオン拡散の分子動力学計算

$La_{0.62}Li_{0.16}TiO_3$ および $La_{0.56}Li_{0.33}TiO_3$ の HAADF-STEM 観察 [12]により、LLTO 結晶内には図 3.4.6.24 に示すような 45° ドメイン境界（ステップ型ドメイン境界）が多いことが知られている。さらに、このステップ型ドメイン境界が Li イオンの拡散挙動に与える影響を調べるため、境界モデルの作成にも挑戦した。計算モデルでは 3 次元周期境界があるため、周期性のあるモデルを作成する必要がある。一つの方向のみの 45° ドメイン境界では周期性が足らないため、4 つの 45° ドメイン境界ユニットを作成し、お互いに 90° に回転して、40,320 原子であるシェブロン型ドメイン構造モデルを作成した。A1 層の La 占有率＝10%、A2 層の La 占有率=90%とした 45° ドメイン境界モデルを図 3.4.6.25 に示す。

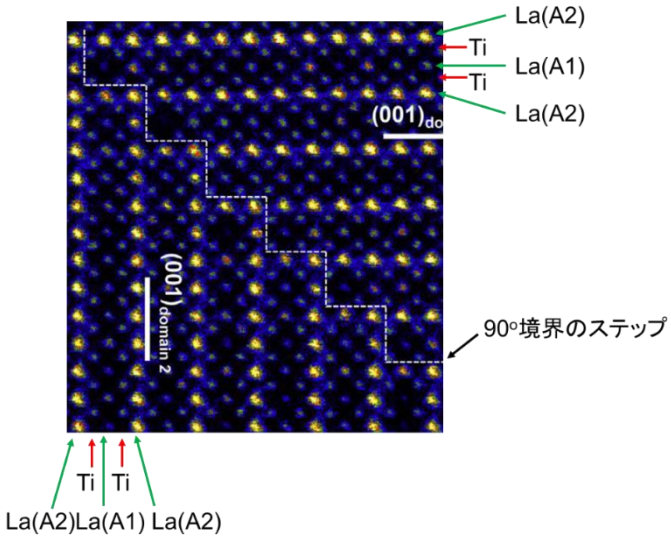


図 3.4.6.24　HAADF-STEM 法で観察された LLTOの45°ドメイン（ステップ型）境界[9]。LaとTiのカラムのみが見えている。

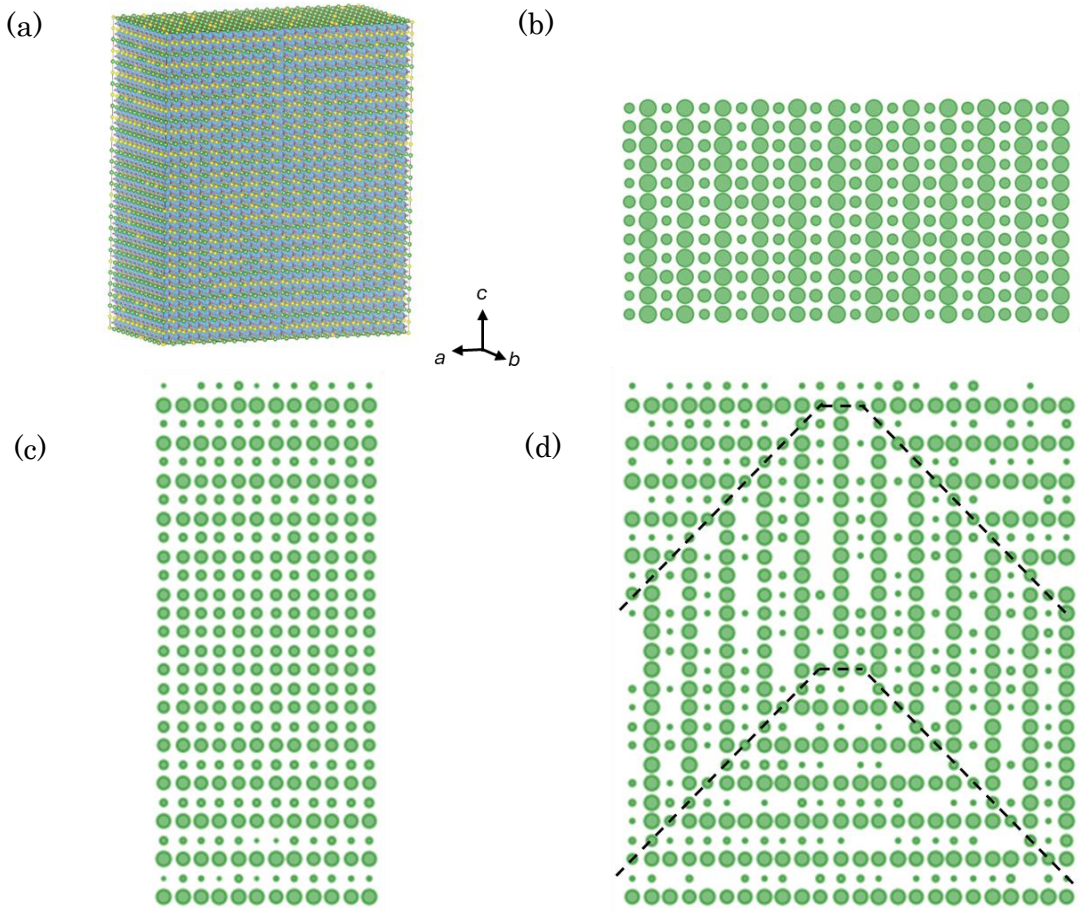


図3.4.6.25 (a) A1層のLa占有率＝10%、A2層のLa占有率=90% $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ のステップ型ドメイン境界モデルの初期配置(La=緑、Li=黄色、O=赤、Ti=水色)；Laカラム密度のプロット(b)[001]方向；(c)[100]方向；(d)[010]方向。点線は2つのドメイン境界を示す。

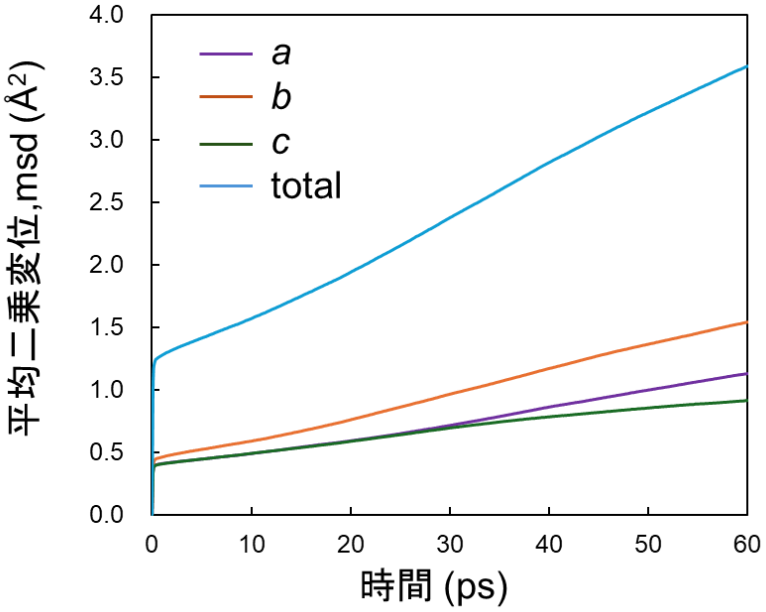


図 3.4.6.26 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ のステップ型ドメイン境界モデルにおける 1100K での Li イオンの *msd*（*a,b,c* 方向の部分と総計値）。

図 3.4.6.26 に、$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ のステップ型ドメイン境界モデルにおける 1100K での Li イオンの平均二乗変位 *msd* 値を示す。隣接したドメイン境界では[001]面が 90° に接しているために、いずれの方向でも *msd* 値は低く、異方性の影響が小さい。したがって、45° ドメイン境界でも Li 拡散への障壁効果があり、イオン伝導率が低下することが明らかになった。

3.5　リチウムイオン電池材料の電気化学反応解析

3.5.1 LLTO固体電解質の電気化学反応解析

ペロブスカイト型酸化物 $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$（LLTO）のバルク領域のイオン伝導度は室温付近で約 1 $mScm^{-1}$ と酸化物系固体電解質の中でも非常に高い値を示す材料である。一方で、理論計算による予測では LLTO の結晶構造の異方性に由来した容易拡散方向への伝導度はさらに高い可能性が示唆されている。このことは、LLTO における Li イオンの高伝導方向のイオン伝導度を計測した場合、従来よりも高いイオン伝導を示す可能性を示唆している。本項目では単結晶試料を用いることで、LLTO の結晶構造に由来するイオン伝導度を計測し、LLTO の本質的なイオン伝導度の検証を実施した。

LLTO 単結晶および焼結体（図 3.5.1.1 (a)）を 100 μm 以下の厚さに薄片化した試料を準備した。φ200 μm の Pt 電極を薄片化した LLTO 表面に取り付け、図 3.5.1.1 (b)に示す構成にてマイクロプローブによりインピーダンス測定を実施した。インピーダンス測定を実施した電極領域の結晶方位解析を SEM - EBSD（電子線後方散乱回折）により実施し、結晶方位とイオン伝導度の関係を検証した。

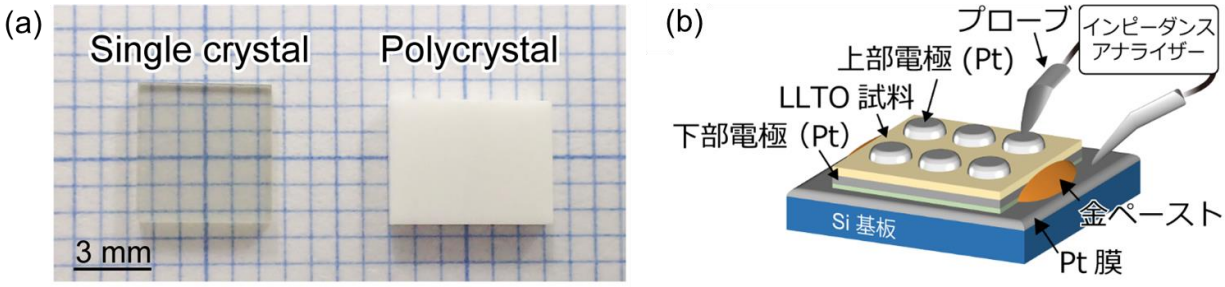


図 3.5.1.1 (a)LLTO 単結晶と焼結体の写真。(b)インピーダンス測定の試料構成。

図 3.5.1.2 にインピーダンス測定によるイオン伝導度の温度依存性の結果を示す。複数の単結晶試料から測定を行った結果、Li イオン伝導度は室温付近において約 0.6×10^{-3} ～ 4.0×10^{-3} Scm^{-1} を示した。この結果は、計測箇所において大きく値が異なることを意味している。EBSD 法を用いた結晶方位解析の結果より、この測定値のばらつきは単結晶中に形成される結晶方位ドメインの形成状態に大きく依存していることを確認した。

ここで、13 マイクロメートルの厚さに加工した LLTO 単結晶からリチウムイオン伝導度の計測を行った結果、一般的な LLTO 焼結体よりも室温では約 4 倍、低温では約 10 倍も高いリチウムイオン伝導度を示す領域があることを確認した（図 3.5.1.2）。ここで、リチウムイオンの動きやすさの指標となる活性化エネルギー（*Ea*）と言われる値は LLTO 焼結体では 0.31～0.35 eV 程度であることが知られている。この *Ea* に関しても室温付近では 0.216 eV と非常に小さい値を示すことが分かった。これらの結果より、LLTO の中では、これまで考えられていた以上にリチウムイオンが動きやすいことを初めて実験により明らかにすることに成功した。

この時、最も大きなイオン伝導度を計測した箇所（試料厚 13 μm、$\sigma_{bulk}=4.0\times10^{-3}$ Scm^{-1}）の結晶方位とイオン伝導度の関係を明らかにするため、電子顕微鏡による構造解析を実施した。EBSD 法は，試料に電子線を照射したときに試料表面から発生する回折パターンーンを利用して，電子線照射領域の結晶方位に関する情報を得る分析法である。SEM と組み合わせることでマイクメートルオーダーの領域での結晶方位の情報を取得できる。図 3.5.1.3 (a)に最も大きなイオン伝導度を計測した箇所の断面方向から観察をした SEM 像を示す。この同一視野において EBSD 法により結晶方位解析を実施した結果から得られた結晶構造モデルを図 3.5.1.3 (b)に示す。インピーダンス測定報告に対してリチウムイオンが流れる理想的な結晶方向に近く、また、90°ドメインを跨がないため高イオン伝導度を示したと結論づけられる。

約 260 K における Ea の変化は LLTO 結晶の Li イオン伝導機構の変化と関係していると考えられる。過去の核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance：NMR）の研究 [17] では、280 K 以上の温度領域において新たな Li イオン拡散機構が生じることが報告されている。従来の LLTO 焼結体では結晶方向がランダムに配向しているため、各結晶方向からの信号に埋もれてしまい NMR より示唆された Li イオン伝導機構の変化は明瞭には観察されてこなかったと考えられる。今回、単結晶を用いることで結晶方位に沿ったイオン伝導測定が可能となり、これまで不明瞭であった Li イオン伝導挙動の変化に伴うイオン伝導度が計測できたことにより、260 K 付近において *Ea* が変化したと推察できる。

EBSD 法による解析結果は Li イオン伝導パスとなる *ab* 面から約 20°傾いていることも示している。このことは LLTO 単結晶から最もリチウムイオンが流れる方向から測定を行えば、さらに高いリチウムイオン伝導度を示すことを意味している。すなわち、LLTO のリチウムイオン伝導度の限界はさらに先にあることを示しており、これまで知られている材料を超える可能性も期待できる成果である。

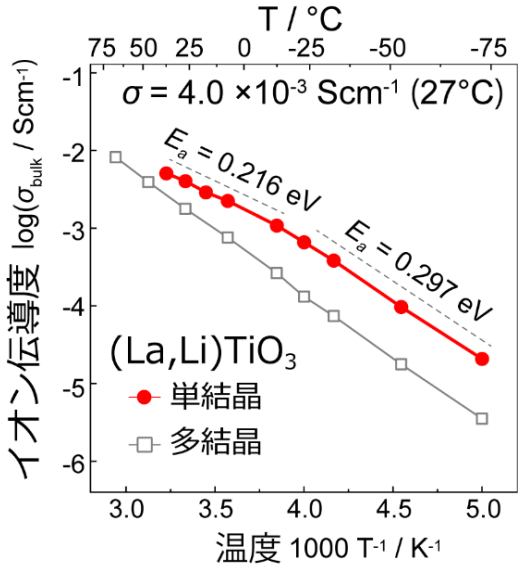


図 3.5.1.2 リチウムイオン伝導度の温度依存性。

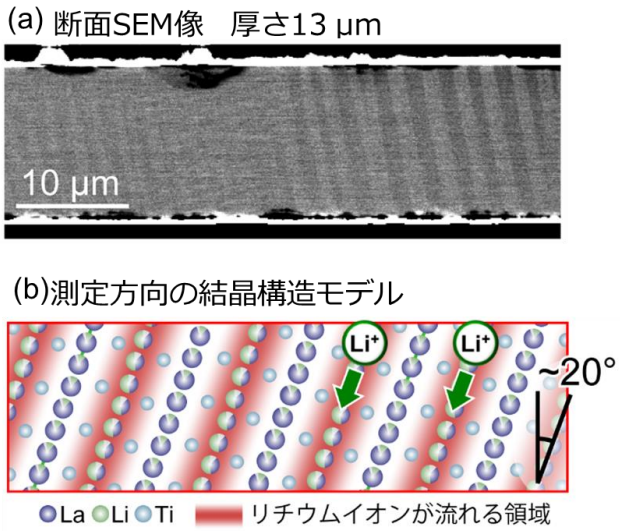


図 3.5.1.3 (a)LLTO 単結晶の測定試料断面観察結果。(b)EBSD 測定結果から得られた結晶の方向。

また、前駆体溶液法により Pt/Al_2O_3 上に成膜した LLTO 薄膜(図 3.2.2.3)においてもイオン伝導度の検証を実施した。LLTO 薄膜は 800 nm の厚みの試料を準備した。φ100 μm の Pt 電極を LLTO 表面に取り付け、図 3.5.1.1 (b)に示す構成にてマイクロプローブによりインピーダンス測定を実施した。Li イオン伝導度は室温付近において約 0.5×10^{-3} Scm^{-1} を示した。LLTO 単結晶バルクの約 0.6×10^{-3} ～ 4.0×10^{-3} Scm^{-1} のイオン伝導度と比較してわずかに低いものの、本研究で作製した LLTO 膜は、LLTO 単結晶レベルのイオン伝導度が得られた。高いイオン伝導度が得られなかった要因としては、膜内に、部分的に配向性が得られてない部分があったからと考えられる。これは図 3.4.4.4 および図 3.4.4.5 の LLTO/Pt 膜断面の HAADF-STEM 像に見られるように、LLTO/Pt 界面近傍では、LLTO が配向しているが、LLTO 膜内においては、配向していない結晶も観察され、これらの粒界における Li イオンの拡散が抑制されるため、単結晶試料に比べ低い Li イオン伝導度であることが推定できる。理論計算でも、LLTO に存在する 90 度ドメイン粒界や 45 度ドメイン粒界により、リチウムイオンの拡散が抑制される結果が得られていることと、一致する。

3.5.2 LLNbO固体電解質を用いた薄膜固体電池の電気化学反応解析

3.3節で作製した薄膜固体電池（LTO膜/LLNbO固体電解質/LNMO膜）について、インピーダンス測定を行った。図3.5.2.1の80℃で測定した場合のナイキストプロットより求めた固体電解質の内部抵抗および電極と固体電解質の界面の抵抗値を評価した。

表3.5.2.1に示すように、固体電解質－電極界面の抵抗は413Ωcm²であった。微細構造解析結果より、LLNbO固体電解質/LNMO膜界面では、LNMO配向膜が形成し、反応層がほとんど観察されないことから、正極側の抵抗成分は小さいと考えられる。一方、LTO/LLNbO固体電解質界面においても、界面の反応層は観察されなかったものの、TiO_2などの副相成分の存在や、LTOの多結晶粒子間の界面抵抗が発現したと考えられる。また、1/20Cで電流印加後のインピーダンス測定を行い、ナイキストプロットより求めた界面抵抗値は、477Ωcm²と抵抗が増大した。 これは、電流印加により、LLNbOのLTOとの界面部分において、Laリッチ相とNbリッチ相に濃度分布が変化することによる抵抗界面の形成によるものと推定できる。

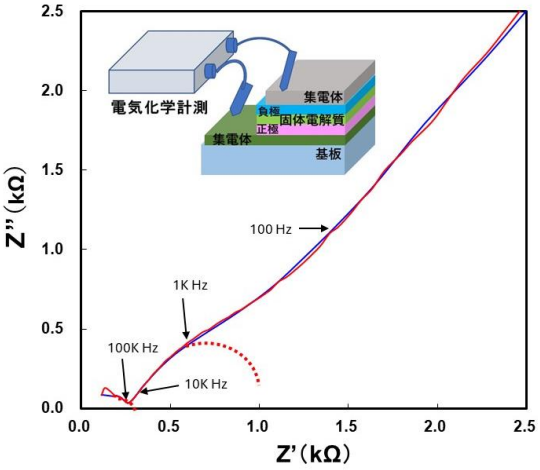


図 3.5.2.1　薄膜固体電池のインピーダンス測定。

表 3.5.2.1　薄膜固体電池の界面抵抗。

	固体電解質の抵抗値	固体電解質の伝導率	界面の抵抗値	界面抵抗
	Ω	S/cm	Ω	Ω cm^2
電流印加前	262.9	7.43E-04	645.3	413.0
電流印加後	261.2	7.48E-04	746.3	477.6

このように、モデル電池を作製し、電気化学特性評価による界面抵抗の起源を高分解能電子顕微鏡により、明らかにすることが可能となった。今後は、これらの界面抵抗の更なる低減を目指し、薄膜プロセスの改善を進めていく予定である。

3.6 プロジェクトの総合的推進

研究進捗連絡会議を適宜開催し、各要素課題に関する研究の進捗を議論し、目標への到達度と今後の技術課題について参画メンバー間での共有化を図った。また、プロジェクト全体での進捗状況を確認しつつ、計画の合理化を検討し、研究の遂行を進めた。本委託業務の実施により得られた技術についての成果物として、学術論文 2 件、学会講演 14 件、プレス発表 4 件を発表した。

3.7 参考文献

(1) M. Kunduraci et al., Chem. Mater., 18, 3585 (2006).
(2) G. Liang, J. Mater. Chem. A, 8, 15373 (2020).
(3) Y. Fujiwara et al., J. Cryst. Growth, 48, 433 (2016).
(4) Y. Inaguma et al., Solid State Commun., 86, 689 (1993).
(5) Y. Inaguma et al, J. Solid State Chem., 167, 67 (2002).
(6) S. García-Martín et al., J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 3587.
(7) M. Yashima et al., J. Am. Chem. Soc., 127, 3491 (2005).
(8) M. Sommariva and M. Catti, Chem. Mater., 18, 2411 (2006).
(9) B. S. Youmbi et al., Ionics, 18, 371 (2012).

(10) M. Catti, J. Phys. Chem. C, 112, 11068 (2008).
(11) E. E. Jay et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 178 (2015).
(12) X. Gao et al., J. Mater. Chem. A, 5, 12951 (2017).
(13) Y. Sun et al., Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 44, 265 (2019).
(14) J. Lu and Y. Li, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 32, 9736 (2021).
(15) K. Okhotnikov, et al., J. Cheminform., 8, 17 (2016).
(16) G. Henkelman and H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113, 9978 (2000).
(17) S. Sasano et al., Nano Lett., 21, 6282 (2021).
(18) R. Jinnouchi et al., Phys. Rev. B, 100, 014105 (2019).

4. 委託業務全体の成果

4.1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本研究においては、配向膜プロセスの確立が、当初の目標であった。LNMO正極膜については、$SrTiO_3$（111）単結晶基板上では、配向度が90%以上で配向膜の作製が可能になった。これは、$SrTiO_3$基板およびLNMO膜のいずれの結晶も立方晶であることから配向膜の成膜が予測できた。しかし、LLNbO固体電解質は、正方晶であり、LNMO正極とLLNbO固体電解質の結晶系が異なり、格子不整合性も4%と大きかったため、配向膜が形成しやすい基板の結晶方位についてあらかじめ検討する必要があった。そこで、逆格子一致（Coincidence of Reciprocal Lattice Point: CRLP）法を用いて、結晶成長方位の検討を行った。CRLP 法は、2結晶間の様々な回転角における逆格子点の緩衝体積を積算することで、3次元的な格子整合性を見積もる手法である。簡易的にLNMOを$LiMn_2O_4$として、CRLP法による幾何学的な格子整合性評価から，$LiMn_2O_4$—LLNbO間には4種類の優先方位関係が予測された。3次元的な格子整合度が最も高い優先方位関係は，$(001)_{LMO}//(001)_{LLNbO}$の方位関係であることが分かった。LLNbOの(112)面は疑立方晶と考えた場合、(111)面に対応する。したがって、LLNbOの112面を基板面として、成膜実験を行ったところ、98%以上の配向度を達成することができた。

4.2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

全固体リチウムイオン電池開発において、様々な電解質と電極材料の組み合わせを設計する上で、ボトルネックとなっている『固体電解質－電極界面の抵抗の起源』については，未だ十分に明らかにされておらず，直接的な構造解析が望まれてきた。本研究については、酸化物系固体電解質を用いたモデル固体電池において、負極と固体電解質界面での抵抗が電流印加時にも増大することを微細構造解析によって初めて明らかにすることができた。今後も、これらの知見を活かして、電極-固体電解質界面での構造設計を改善していく必要があると考えている。本研究では、第一原理計算によりLLTO構造モデルを作成し、機械学習ポテンシャルの分子動力学シミュレーションを併用することで、Liイオンの拡散挙動を解析することに成功した。Liイオン伝導性と構造の相関をより明らかにするため、より多くの組成（La/Li濃度の比率）および構造モデルを検討するとともに、傾角粒界がLiイオン拡散に与える影響を検討する予定である。今後も、電池作製プロセスと、電気化学特性評価、微細構造解析および理論計算の連携により、長寿命な電池開発設計の指針を得ることができると考えている。

4.3 研究成果の発表・発信に関する活動

得られた研究成果の発表・発信を進めるために、論文発表、学会発表、展示・講演を3件、プレス発表を4件行った。また、得られた成果の産業界へのアピールを目的として、セラミックス関連企業との技術交流会も積極的に進めた。

5. プロジェクトの総合的推進

5.1 研究実施体制とマネジメント

研究進捗報告会を定期的に実施し、研究指針を共有化するとともに、研究の実施内容、今後の展開などについて議論することで、効率的な研究の推進を進めた。

5.2 経費の効率的執行

研究の進展に伴い、物品購入の計画を随時見直し、経費の効率的な執行に努めた。研究の進捗に伴い、物品の購入や、装置の購入については、変更することが発生した際には、費目間流用等で対応するよう調整した。

6. まとめ、今後の予定

本研究では、Liイオン伝導に優位な電池構造モデルを具現化するために、電池材料合成プロセス、微細構造解析、結晶構造解析、理論計算を駆使して検討を行った。

酸化物固体電解質においては、Liイオン伝導の異方性が高いため、配向面を制御した固体電解質膜、固体電解質基板を設計した。また、化学溶液法を用いることで、任意の組成の電極、電解質材料の合成法を確立し、成膜化、積層化について検討を行った。走査型電子顕微鏡を用いることで、電極内部、電解質内部のみならず、正極-酸化物固体電解質界面についても、原子分解能での計測が可能となり、構造制御したモデル界面の配向性、結晶性、欠陥の解析を行うことができた。作製した構造制御型薄膜固体電池について、電気化学的挙動と微細構造との相関性解析することで、界面抵抗の起源について特定化することが可能となった。今後は、これらの微細構造解析結果を、プロセスにフィードバックすることで、界面抵抗低減に向けた材料設計を進めていく予定である。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

（１）研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	2件
学会発表	14件
展示・講演	3件
雑誌・図書	該当なし
プレス	4件
その他	該当なし

（２）知的財産権等の状況

該当なし

（３）その他特記事項

該当なし