

■受領No.1394

全固体エネルギーデバイス用イオン伝導材料における 界面分極の定量評価手法の開発

代表研究者

土屋 敬志

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



Quantitative analysis of interface polarization in solid electrolytes relevant to all-solid-state energy devices

Principal Researcher

Takashi Tsuchiya,

International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, Senior Researcher

本研究は、全固体電池等の次世代材料として期待される固体電解質において、充放電特性の支配要因である界面分極を新規手法で定量評価し、新規エネルギーデバイス創製への貢献を目的として実施した。理想的なイオンブロッキング性を有するダイヤモンド単結晶を用いたトランジスタ構造を利用することにより、同じリチウム固体電解質でも組成に依存して界面分極による電気二重層容量が数桁に渡って変化することを見出した。

The electric double layer (EDL) effect at solid electrolyte/electrode interfaces has been a key topic in many energy applications. However, its characterization remains difficult. We developed a novel method to show 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 diamond-based transistors. Whereas a diamond-based transistor with a Li-Si-Zr-O Li⁺ solid electrolyte showed EDL-induced hole density modulation over a range of up to three orders of magnitude, one with a Li-La-Ti-O Li⁺ solid electrolyte showed negligible enhancement, which indicates strong suppression of the EDL effect. The method described is useful for quantitatively evaluating the EDL effect in various solid electrolytes.

1. 研究目的

本研究の目的は、全固体電池やスーパーキャパシタ等の次世代材料として期待されるリチウムおよび多価イオン伝導性固体電解質において、充放電特性の支配要因である界面分極を新規手法で定量評価し、高エネルギー密度を有する新規エネルギーデバイスの創製に貢献することである。近年、エネルギー密度の観点から優位性が高い多価イオン固体電解質が多数見つまっている。伝導イオン種やイオン伝導度についてはよく調べられ確定的

である一方、界面分極の多寡についてはほとんどわかっていない。固体の界面分極は充放電性能の支配要因であるにも関わらず信頼性の高い測定手法がないためブラックボックス化しており、この測定・評価手法の新規開発は最重要課題となっている。本研究ではリチウムイオン電解質などの様々な固体電解質にも応用して電解質ごとの界面分極量を定量評価する。各種エネルギーデバイスの充放電特性を材料選択でどのように改善できるかに加え、界面エンジニアリングによってさらな

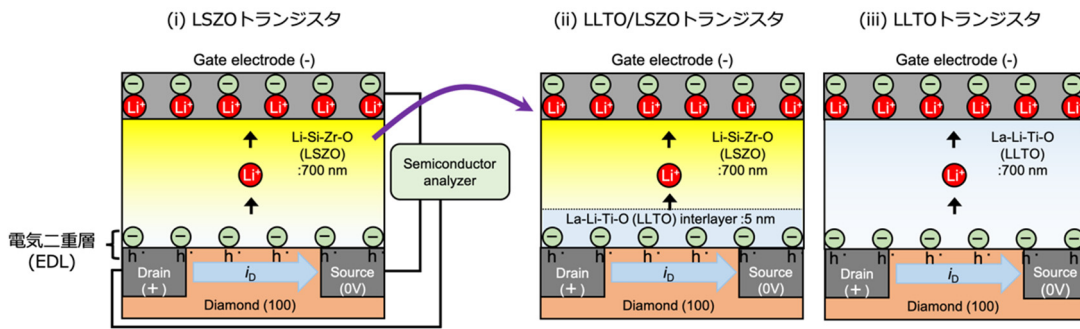


図1. ホール測定で用いた3種類のトランジスタの模式図⁽¹⁾

る改善を試みる際にも界面分極量で定量的に理解出来るようになるため、研究開発の急加速を促す革新的な進歩をもたらす可能性がある。

2. 研究内容

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った。これらの材料は薄膜化が比較的容易であるため、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し種々の評価を行

った。以下にその内容を個別に報告する。

2.1 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1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2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

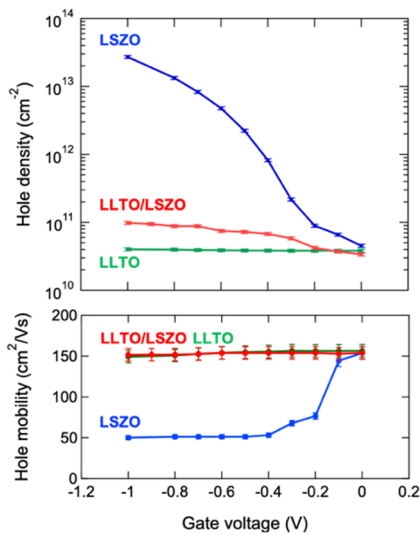


図2. ホール測定で得られた正孔密度のゲート電圧依存性⁽¹⁾

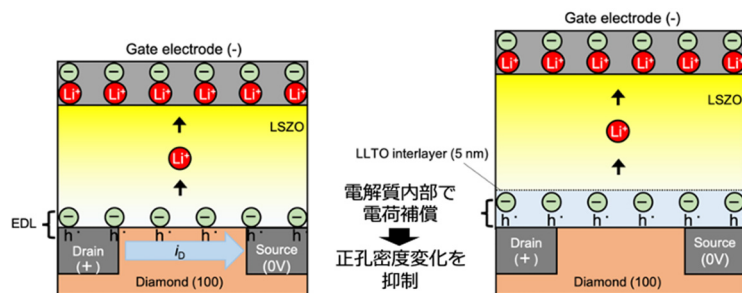


図3. LSZO と LLTO の電荷補償挙動の違いを仮定した正孔密度変化の抑制メカニズム⁽¹⁾

$4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 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 3 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、このよう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る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。

2.2 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 2 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 4 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。

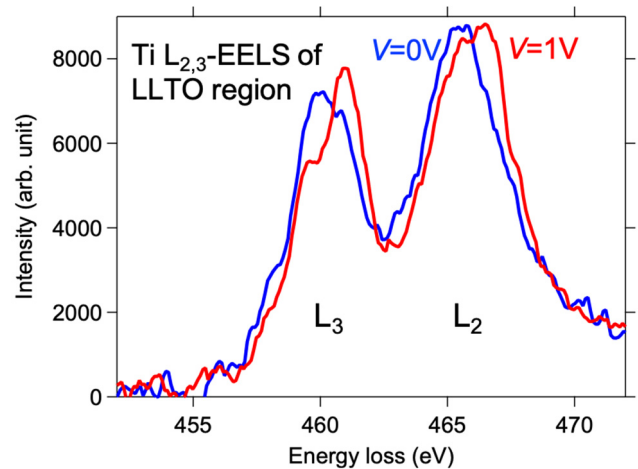


図 4. 直流電圧印加状態で LLTO 領域において測定した Ti L 端 EEL スペクトル⁽¹⁾

参考文献

(1) “The electric double layer effect and its strong suppression at Li⁺ solid electrolyte/hydrogenated diamond interfaces”. T. Tsuchiya, M. Takayanagi, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe, *Communications Chemistry* 4, 117 (2021).

3. 発表 (研究成果の発表)

1. “The electric double layer effect and its strong suppression at Li⁺ solid electrolyte/hydrogenated diamond interfaces”. T. Tsuchiya, M. Takayanagi, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe, *Communications Chemistry* 4, 117 (2021).

2. “The Electric Double Layer Effect and its Strong Suppression in Li⁺ Solid Electrolyte-based Transistors”. M. Takayanagi, T. Tsuchiya, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe, MEMRISYS 2021 (4th International Conference on Memristive Materials, Devices & Systems). (物質・材料研究機構、2021).

3. “Investigation on Electric Double Layer Effect At Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte/Electrode Interface”. M. Takayanagi, T. Tsuchiya, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe, 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference. (オンライン、2020)

4. “Switching Response of Hydrogen-Terminated-Diamond-Based All-Solid-State Electric-Double-Layer Transistor”. M. Takayanagi, T. Tsuchiya, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe, PRiME 2020. (オンライン、2020)

5. “In-situ Tuning of Hole Density in Hydrogen-Terminated Diamond Achieved with All-Solid-State Electric Double Layer Transistor”. M. Takayanagi, T. Tsuchiya, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe, The 13th MANA International Symposium 2020 jointly with ICYS. (オンライン、2020)