

博士論文（要約）

(Li, La)TiO₃ における粒界抵抗発現機構の解明

佐々野 駿

リチウムイオン電池はエネルギー密度が高くサイクル特性に優れているため、スマートフォンやノートパソコンなどのモバイル機器に幅広く使用されており、現代社会に不可欠な電力源である。現行のリチウムイオン電池では、電解質材料として可燃性有機電解液が広く普及しているが、発火や爆発などの火災事故が問題となっており安全性に懸念がある。解決策の一つとして、不燃性固体電解質を利用した全固体型リチウムイオン電池の実現が有望視されている。 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO; $0 < x < 0.16$) は酸化物系固体電解質の中でもバルクにおいて特に高い伝導度 ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を示すため、次世代固体電解質として注目を集めている。LLTO はダブルペロブスカイト型構造に分類され、La-rich/poor 層が交互に積層した結晶構造を有している。また、La-poor 層には数多くの A サイト空孔が存在しており、Li イオンがこれらの A サイト空孔を介して移動することでバルクにおいて高い伝導度を実現している。しかし、一般の使用形態である多結晶焼結体では、多結晶特有の粒界において伝導度が 2 桁も低下 ($10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) することが知られている。したがって LLTO の実用化には、粒界における伝導度低下の起源を明らかにし、伝導度を飛躍的に改善する新たな粒界設計指針を構築することが不可欠である。粒界は多結晶体中に無数に存在しており、性格の異なる多種多様な局所構造を形成する。しかし、従来の電気化学インピーダンス法 (EIS) による巨視的伝導度の測定では、粒界全体の平均的な伝導度しか計測できない。したがって、個々の粒界構造と伝導度との対応関係は依然として不明であり、粒界抵抗の起源は未だ明らかとなっていない。本研究では個々の粒界における局所構造と伝導度に着目し、粒界抵抗の起源を明らかにすることを目的とした。

第 2 章では、粒界構造と伝導度との関係について調査を行った。粒界構造は、2 つの結晶の方位関係によって特徴づけられる格子整合度を指標として幾何学的に大別することができる。粒界における格子整合度は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた後方電子散乱回折 (EBSD) によって同定できる。また、個々の粒界における伝導度を計測するには、ナノスケールでの高い空間分解能を有する計測手法が必要である。近年、原子間力顕微鏡 (AFM) の応用手法として開発された電気化学歪み顕微鏡法 (ESM) により、ナノスケールでの伝導度の測定が可能となっている。そこで第 2 章では、SEM-EBSD による局所構造解析と ESM による局所伝導計測を融合し、粒界における格子整合度と伝導度との関係を明らかにすることを目的とした。従来では伝導度は基本的に粒界において低下すると考えられていたが、ESM による測定の結果、個々の粒界において伝導度が異なり、バルクと比較して同等の伝導度を有する粒界と、伝導度が著しく低下する粒界の 2 種類が存在することが明らかとなった。さらに EBSD による構造解析の結果、整合度の低いランダム粒界において伝導度が顕著に低下する一方で、 $\Sigma 3$, $\Sigma 5$ および $\Sigma 7$ などの整合度が非常に高い対応粒界においては、伝導度がバルクと同等であることが示唆された。これまでの EIS を用いた平均的伝導度の計測では、個々の粒界構造と伝導度との関係を明らかにすることが困難であったが、本手法を用いることにより粒界構造と伝導度との一対一での対応関係を調べることが可能となった。また本結果から、粒界における整合度の制御が粒界の伝導度向上に有効であることが示

唆された。

第 3 章では粒界における伝導度の低下機構について調査を行った。粒界の伝導度が整合度に依存するため、整合度の異なる粒界について詳細に解析することが有効である。しかし、従来の多結晶体では粒界の整合度を制御することが困難であり、系統的な調査に限界がある。一方、双結晶法では、結晶方位が制御された種々の対応粒界を作製することができる。そこで第 3 章では、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて SrTiO₃ 双結晶基板上に LLTO 双結晶薄膜を成長させ、格子整合度の異なる LLTO $\Sigma 5$, $\Sigma 13$ 対応粒界を作製した。また、伝導度の低下機構として、粒界が正に帯電することで粒界近傍の Li 濃度が低下し、粒界抵抗が発現することが報告されている。しかし、伝導度の計測は EIS を用いた巨視的測定に留まっており、粒界の電荷状態を直接計測した例も存在しない。本章では AFM の応用手法であり、局所領域における表面電位の計測が可能なケルビンプローブ顕微鏡 (KPFM) を用いることにより、個々の粒界における電荷状態の評価を行う。また、粒界の電荷状態は粒界コアにおける荷電欠陥の形成によって誘起されるため、粒界の帯電現象を詳細に議論するためには原子レベルでの構造解析が不可欠である。本章では、材料中の構造を原子スケールで解析可能である走査透過型電子顕微鏡 (STEM) および電子エネルギー損失分光 (EELS) を組み合わせることで、粒界における原子構造・電子状態の解析を行う。以上を踏まえ、第 3 章では双結晶法、KPFM、ESM、STEM および EELS を組み合わせることで、粒界の伝導度、電荷状態、原子構造および電子状態の相関性を調査し、粒界における伝導度の低下機構を明らかにすることを目的とした。ESM による測定の結果、整合度の高い $\Sigma 5$ 粒界では伝導度がバルクと同程度であるのに対し、整合度の低い $\Sigma 13$ 粒界近傍においてはバルクに比べて伝導度の明らかな低下が観察された。この結果は第 2 章の結果とも整合している。また、KPFM 測定の結果、 $\Sigma 5$ 粒界においては表面電位がバルクと同等であるのに対し、 $\Sigma 13$ 粒界近傍において表面電位が増加していることが明らかとなった。さらに、STEM および EELS による原子構造解析・電子状態分析を行った。 $\Sigma 5$ 粒界では組成が同一の構造ユニットが規則正しく配列しており、原子配置の乱れなども見られなかった。また、バルクと同一の電子状態が保たれており、Ti の価数変化や酸素空孔の形成などが誘起されていないことが明らかとなった。このような構造的特徴により、 $\Sigma 5$ 粒界では電気的中性が保たれていることが示唆された。一方、 $\Sigma 13$ 粒界では、構造ユニットごとに少しずつ原子配置が異なっており、粒界コアにおける格子欠陥の導入が示唆された。また、一部の Ti において酸素配位数が減少しており、電子状態分析および NMF 解析の結果、Ti が粒界コアにおいて部分的に還元された Ti^{3.7+} の状態で平均的に存在しているの見積もられた。これに対し、酸素の電子状態はバルクに比べて大きく変化しており、多量の酸素空孔の導入が示唆された。これらの結果から、Ti の還元量に比べて多くの酸素空孔の形成によって $\Sigma 13$ 粒界コアが正に帯電していることが示唆される。以上の結果から、 $\Sigma 5$ 粒界と比較して整合度の低い $\Sigma 13$ 粒界において、正電荷を帯びた荷電欠陥である酸素空孔が数多く形成されて粒界コアが正に帯電し、粒界近傍における Li 濃度の減少および伝導度の低下を誘起していると考えられる。

第4章では、第3章において示唆された粒界抵抗発現機構の一般性について検証するため、さらなる系統的調査を行った。試料としては第3章で用いた $\Sigma 5$, $\Sigma 13$ 粒界と結晶回転軸の異なる $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ 粒界および、結晶回転軸は同一であるが整合度のより低い $\Sigma 25$ 粒界を選択した。 $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ 粒界におけるAFMを用いた伝導度および表面電位の測定結果から、いずれの粒界においても伝導度ならびに表面電位の変化が見られず、粒界の帯電現象およびそれに付随する伝導度の変化が誘起されていないことが示唆された。また、これら粒界におけるSTEMを用いた原子構造の観察結果から、粒界コアにおいて原子配列の乱れない単一の構造ユニットが規則的に配列していることが分かった。さらに、粒界コアにおけるEELSを用いた電子状態分析の結果、粒界コアにおいてバルクと同様の配位環境が保持されており、酸素空孔も形成されていないことが明らかとなった。これらの結果から、 $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ 粒界はバルクと非常に近い原子構造・電子状態を有しており、電荷状態が中性に保たれることで粒界近傍におけるLi濃度の減少および伝導度の低下が誘起されなかったことが示唆された。これらの結果は第3章における $\Sigma 5$ 粒界の結果と良く一致しており、結晶回転軸に関わらず $\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 9$ などの整合度の非常に高い粒界は同一のメカニズムで粒界抵抗を発現しないことが示唆された。一方、 $\Sigma 25$ 粒界におけるAFMを用いた伝導度測定の結果、 $\Sigma 25$ 粒界近傍において表面形状の変化と無関係なESM振幅強度の低下が見られ、粒界近傍における伝導度の低下が示唆された。また、 $\Sigma 25$ 粒界におけるSTEMを用いた原子構造観察の結果、粒界コアにおいて原子配列が乱れており、少し歪んだペロブスカイト型構造が形成されていることに加え、一部のTiに対する酸素配位数が減少していることが明らかとなった。さらに、粒界コアにおけるEELSを用いた電子状態分析の結果、 $\Sigma 25$ 粒界コアではTiが部分的に還元されているとともに、多くの酸素空孔が形成されていることが示唆された。これらの測定・観察結果から、 $\Sigma 25$ 粒界コアにおいてTiの還元量に比べて多くの酸素空孔が導入されることで正の帯電が生じ、粒界近傍におけるLi濃度の減少およびイオン伝導度の低下を誘起していることが示唆された。これらの結果は第3章における $\Sigma 13$ 粒界の結果と良く一致しており、 $\Sigma 13$, $\Sigma 25$ などの整合度の低い粒界は同一のメカニズムで粒界抵抗を発現していることが示唆された。以上のように、本章では $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 25$ 粒界についても第3章と同様の解析を行うことにより、第3章において示唆された粒界抵抗発現機構の一般性を支持する結果が得られた。

以上から、LLTO粒界における伝導度の低下は整合度の低い粒界に起因しており、粒界コアにおける酸素空孔の形成とそれに伴う粒界近傍でのLi濃度の減少によって粒界抵抗が発現していることが示唆された。また本結果から、LLTOの粒界における酸素空孔の形成およびLi濃度の低下を抑制することにより、粒界での伝導度の低下が抑えられ、多結晶全体としての伝導度の向上につながると考えられる。