

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 8 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22549

研究課題名（和文）サイクル特性向上に向けたリチウムイオン二次電池の副反応抑制機構の解明

研究課題名（英文）Investigation of a suppression mechanism of solid-electrolyte interface formation for improving cycle life in Li-ion batteries

研究代表者

安原 颯 (Yasuhara, Sou)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20880032

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン二次電池を劣化させる反応について調査するために、単結晶エピタキシャル薄膜を作製し、充放電を行った後の薄膜表面と断面について組成分析を行った。電極活物質に表面担持を行うことで、担持物と電極活物質と電解液が接する三相接合界面における副反応を抑制できることを突き止め、サイクル特性が向上することを明らかにした。リチウムイオン二次電池の性能を向上させる上で、三相界面エンジニアリングが非常に重要だということがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、二次電池シェアの大部分を占めるリチウムイオン二次電池の副反応を抑制する機構を解明し、長寿命化を目指す設計指針を提示した。具体的には、電極活物質への表面担持という簡便な手法により三相界面を導入し、充放電反応中の副反応を抑制できる機構を明らかにした。持続可能な社会実現に向けて蓄電技術はその中核を担うものであり、リチウムイオン二次電池の長寿命化を達成する手段を提示した本研究は、次世代蓄電デバイス設計に重要な指針となりうる。

研究成果の概要（英文）：An epitaxial thin film of a cathode material in Li-ion batteries was prepared for investigating a degradation mechanism during charge-discharge cycles. After charge-discharging thin films, chemical analysis was carried out onto the film surface and the cross-section. A suppression of the electrolyte decomposition was observed by introducing a surface supporting material, resulting in enhancing cycle performance at a triple-phase interface consistent of a supporting material, an active material and an electrolyte. Finally, I suggest engineering of triple-phase interfaces is a key approach to improve the performance of Li-ion batteries.

研究分野：無機機能性材料

キーワード：リチウムイオン二次電池 エピタキシャル薄膜 電極界面 固体電解質界面 副反応抑制

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会実現に向け、リチウムイオン二次電池(Li-ion Battery, LIB)の更なる高性能化が求められている。LIBの充電(放電)反応はリチウムイオン(Li⁺)と電子が関与する単純な反応式にて記述されるが、実際には副反応が生じており、固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)が形成され、繰り返し耐用回数(サイクル特性)の低下を招いてしまう。これまで、添加物によるSEIの連続的生成の抑制や Al₂O₃ や ZrO₂ などの Artificial-SEI の導入によるサイクル特性の向上が報告されてきた。同一セルの耐用年数向上は単なる利便性向上に留まらず、高価な希少金属元素を使用している LIB では原材料回収が難しいとされる点からも非常に有意義である。申請者のこれまでの研究より、表面担持を施した正極活物質の表面において、[表面担持物]-[正極活物質]-[電解液]の接する三相界面では SEI がほとんど堆積していないことを発見した。また、三相界面を有する場合にはサイクル特性も劇的に向上しており、SEI が堆積しにくい状況は高いサイクル特性を実現できることを示唆している。さらに、三相界面では電界が集中することで Li⁺の界面移動を促進し、高速充放電時の容量低下も抑制できることを見出している。高い反応性は副反応をも促進し、サイクル特性を悪化させてしまうところまで考えられてきたが、三相界面においては低い界面抵抗と副反応抑制を両立しようというものであった。そこで申請者は、三相界面における副反応抑制の特異的な機構を調査するため、本研究を実施した。

2. 研究の目的

三相界面での SEI 形成抑制機構の解明に向け、充放電後の電極表面に堆積した SEI の組成分析を行い、副反応抑制機構を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、パルスレーザー堆積法を用いて LiCoO₂/SrRuO₃/(100)SrTiO₃ エピタキシャル薄膜上に一辺が 100 μm 程度の BaTiO₃ マイクロパッドを堆積させた薄膜を作製した。正極として作製した薄膜、負極に Li 金属、電解質に LiPF₆ (Ethylene carbonate (EC):Diethyl carbonate (DEC))を用い、Ar グローブボックス内にてコインセルを組み立てた後、充放電試験を行った。充放電試験後、グローブボックス内でコインセルを分解し、DEC 溶液を用いて十分洗浄した。洗浄後の薄膜は、真空ベッセルを用いて大気非暴露の条件にて X 線光電子分光(XPS)装置に運搬した。半値幅 10 μm 程度に収光したマイクロビームの X 線を利用することで、マイクロパッド上、三相界面近傍、マイクロパッド間での組成評価を可能とした。Li や F、P 等の元素について結合エネルギーを評価することで、表面に堆積している SEI の組成を評価した。また、走査型電子顕微鏡-電子エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX)により、試料断面について評価することで深さ方向の議論を行った。

4. 研究成果

充放電後の薄膜表面の走査型電子顕微鏡観察像と Co、F、O、C の元素分析の結果を図 1 に示す。堆積させた BaTiO₃ マイクロパッドの間に組成の異なる相が生成していることが確認できた。マイクロパッドから 30 μm 程度の領域では、Co が優先的に出現していた。この結果は、表面に堆積した SEI が非常に薄いために、電極活物質の LiCoO₂ エピタキシャル薄膜由来のピークが検出されたためである。一方で、30 μm 以上離れた場所では、F が優先的に出現しており、電解質として導入していた LiPF₆ の分解物が堆積していることを示している。観察箇所によって堆積した SEI の組成が異なることが明らかとなった。

充放電後の薄膜について、グローブボックス中で分解し、その後真空ベッセルを用いて XPS 装置にトランスファーした試料の表面観察像および XPS 測定結果を図 2 に示す。XPS 測定は、BaTiO₃ マイクロパッド上、三相界面近傍、マイクロパッド間の 3 点にて行った。F 1s と P 2p 由来のシグナルから、三相界面近傍においては、電解質である LiPF₆ 由来のピークが観察された。一方で、三相界面から離れた場所では Li_xPF_y 由来のピークが観察された。この結果は、三相界面近傍では LiPF₆ が分解せずに存在していることを示している。しかし、三相界面から離れた領域になると、LiPF₆ の分解を示唆する Li_xPF_y 由来のピーク強度増加が確認されている。LiPF₆ の主分解物は PF₅ だと知られており、PF₅ 生成が示唆された。電気窓の観点から測定電位範囲において EC は安定であるはずだが、ルイス酸である PF₅ が存在することによる分解反応促進が報告されており、LiPF₆ の分解に起因する SEI 生成機構が明らかとなった。また、三相界面付近では LiPF₆ の分解抑制効果により、SEI が堆積しにくい状況を達成できていることも明らかにした。

三相界面近傍と三相界面から離れた領域において、試料断面の EDX 測定を行った。その結果を図 3 に示す。LiCoO₂ 薄膜の底部を Distance = 0 と定義し、薄膜面直方向を正の方向としてプロットしてある。図 3(a)に示す三相界面近傍での断面方向の組成分析の結果から、LiCoO₂ 上部においてフッ素、酸素および炭素由来のシグナル強度が急激に低下していた。一方、三相界面から離れた領域になると、フッ素のシグナル強度は単調減少しているのに対し、炭素のシグナル強度は

増加していき、SEI 最上部にて減少に転じることがわかった。この結果は、無機物由来の SEI と有機物由来の SEI の 2 種類が存在していることを示しており、報告のある結果と一致していた。今回の測定結果では、三相界面付近においてはフッ素と炭素のシグナル強度比から有機物由来の SEI 生成を示唆するものであった。XPS 測定結果と合わせて、三相界面付近では LiPF_6 の分解が抑制されており、その結果として SEI が堆積しにくい状況を実現でき、サイクル特性向上に繋がることがわかった。

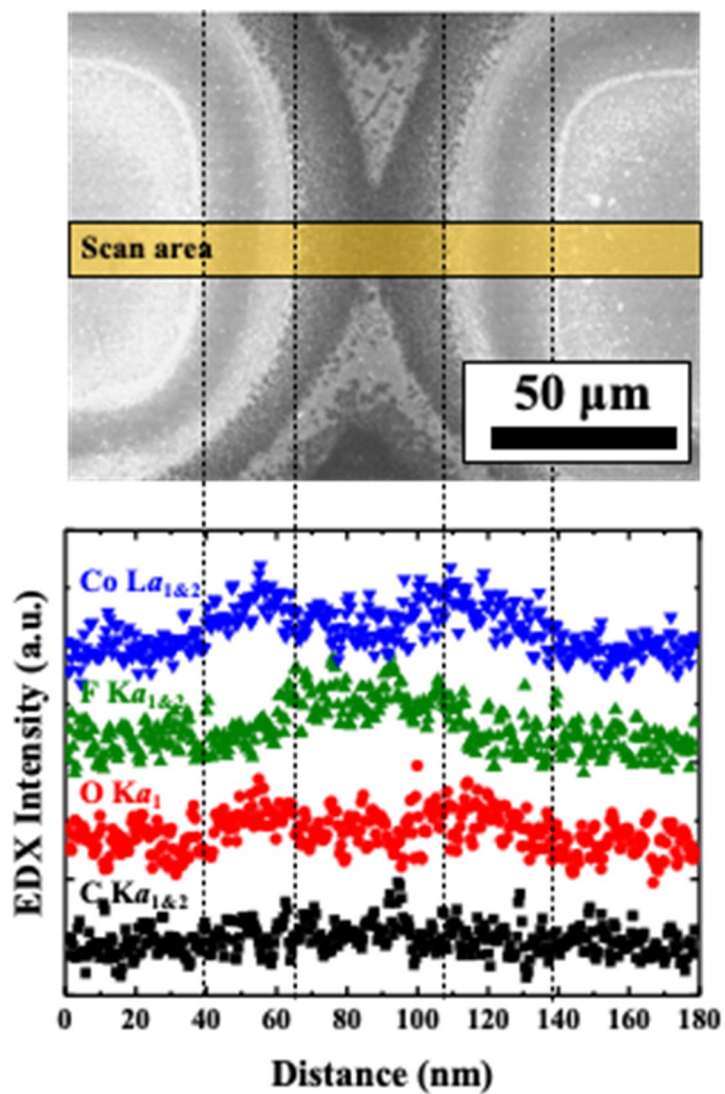
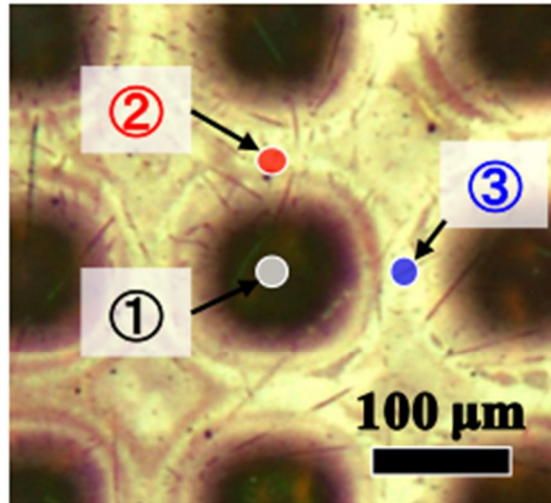
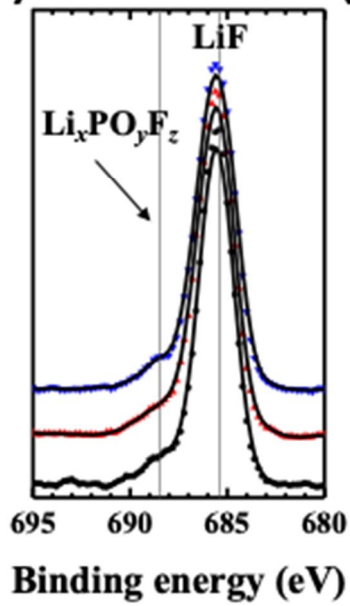


図 1 充放電後の正極薄膜表面の走査型電子顕微鏡観察像とエネルギー分散型 X 線分析結果

(a)



(b)



(c)

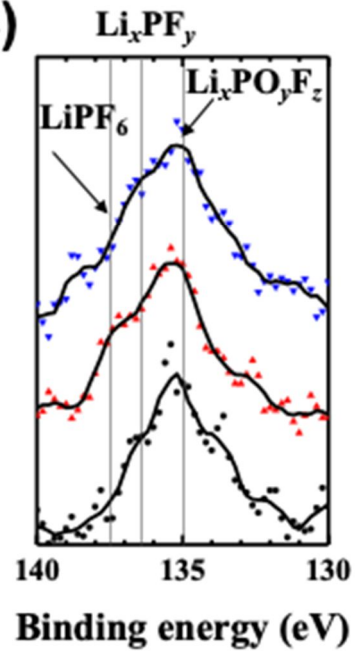


図 2(a)充放電後の正極薄膜表面像と (b)F 1s および(c)P 2p の XPS 結果測定結果

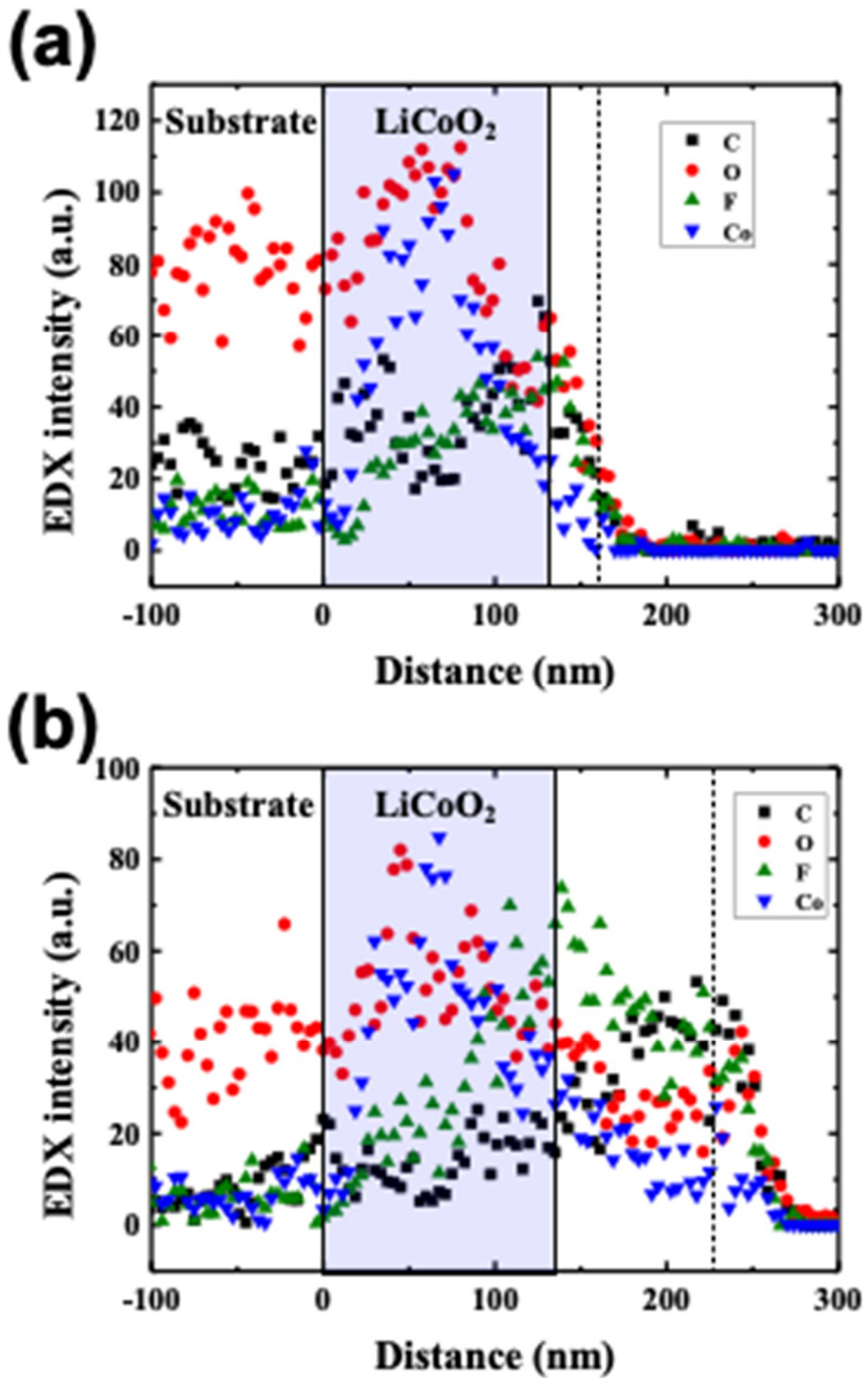


図 3 (a)三相界面近傍および(b)三相界面から離れた場所での断面 SEM-EDX 測定結果

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 0件）

1. 著者名 Yasuhara Sou, Yasui Shintaro, Teranishi Takashi, Sakata Osami, Hoshina Takuya, Tsurumi Takaaki, Majima Yutaka, Itoh Mitsuru	4. 巻 13
2. 論文標題 Suppression Mechanisms of the Solid-Electrolyte Interface Formation at the Triple-Phase Interfaces in Thin-Film Li-Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 34027 ~ 34032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c05090	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 Yasuhara Sou, Yasui Shintaro, Teranishi Takashi, Hoshina Takuya, Tsurumi Takaaki, Itoh Mitsuru	4. 巻 60
2. 論文標題 A surface-supporting method for an anode material of $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ via an epitaxial thin film approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFB11 ~ SFFB11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac15a8	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 Sou YASUHARA, Shintaro YASU, Takashi TERANISHI, Takuya HOSHINA, Takaaki TSURUMI and Mitsuru ITOH	4. 巻 129
2. 論文標題 Surface-supporting method of micropad deposition onto LiCoO_2 epitaxial thin films to improve high C-rate performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.129.P7-1	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4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安原颯, 安井伸太郎, 寺西貴志, 伊藤満
2. 発表標題 誘電体を担持した LiCoO_2 エピタキシャル薄膜における担持材料の比誘電率と高速充電の関係
3. 学会等名 第37回強誘電体会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安原颯, 安井伸太郎, 寺西貴志, 保科拓也, 鶴見敬章, 伊藤満
2. 発表標題 BaTiO3-LiCoO2-電解液 三相界面近傍のSEI観察
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安原颯, 安井伸太郎, 寺西貴志, 保科拓也, 鶴見敬章, 真島豊, 伊藤満
2. 発表標題 BaTiO3-LiCoO2-電解液三相界面における固体電解質界面の観察
3. 学会等名 第40回電子材料研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安原颯, 安井伸太郎, 寺西貴志, 保科拓也, 鶴見敬章, 伊藤満
2. 発表標題 負極Li4Ti5O12エピタキシャル薄膜上への三相界面導入
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年度年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

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