

機関番号：12608

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750205

研究課題名 (和文) エピタキシャル薄膜によるリチウム電池材料の界面構造制御と電極特性

研究課題名 (英文) Characterization of nano-scale interface in lithium batteries using epitaxial model electrodes

研究代表者

平山 雅章 (HIRAYAMA MASAOKI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号：30531165

研究成果の概要 (和文)：

本研究課題では、リチウム電池の高性能化・高機能化の鍵を握る電極/電解質界面の反応解析を行った。特に電極界面構造変化に焦点を当て、エピタキシャル理想界面電極と表面X線散乱測定を駆使して電池反応中の界面構造変化を直接観測することに成功した。電極最表面では電池作製時に原子配列が乱れ、初期充電過程に再構成されることを見出した。さらに、材料、結晶面、表面形態により再構成構造が異なり、特に電極安定性に大きく影響することが分かった。ブラックボックスである実用電池電気化学界面の解明に向けた理論・実験的基盤を構築することに成功した。

研究成果の概要 (英文)：

Interfacial reactions of lithium batteries have been determined by in situ X-ray surface scattering measurements using epitaxial thin-films electrodes. The atomic arrangements of electrode surfaces change on being soaked in the electrolyte, and are subsequently reconstructed when a voltage is applied in the first charge process. Mechanical and technical development of surface structures is of considerable importance for improving the power characteristics and cyclability of new-generation batteries.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業材料・結晶・多結晶材料

キーワード：エネルギー一般, MBE・エピタキシャル, ナノ材料, 無機工業化学, ハイブリッド車

1. 研究開始当初の背景

省エネルギー・環境負荷の立場から内燃機関から電気化学デバイスへの転換が促されている。リチウム二次電池は技術の蓄積、材料の多様性の観点からその第一候補であるが、容量、寿命、安全性いずれの面においても現状より飛躍的な向上が必要である。これまでの開発手法は電極材料の探索やパッキング技術向上であるが、既に高度に発展しており飛躍的な機能向上を望むことは厳しい。

近年、電池性能向上の新しい開発シナリオとして、電極/電解質界面がクローズアップされてきた。しかし、電極界面は溶媒の脱吸着、電荷交換、皮膜形成等様々な過程が存在する複雑系であるため、多結晶材料を基にした既存の解析手法では反応因子の特定が困難である。このため電極界面は十分な検討がされておらず、界面現象の体系化には至っていない。これまでに、申請者らは単一な結晶方位を有し、かつ平滑性に優れたエピタキシャル

薄膜電極を作製することで界面反応を単純化し、X線表面散乱法で電極反応中における界面構造変化を観測する手法を開発してきた。これらの先行研究から、界面構造はバルク構造と異なり反応中に劇的に変化することを明らかにし、電極反応機構の理解に極めて重要であると結論づけるに至った。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに培った薄膜電極作成技術と界面構造測定法を基にして、界面構造と電極特性との相関を系統的に整理することを研究目的とした。この研究を通じて、既存電池の限界性能を引き上げる最適な界面構造を明らかにするだけでなく、これまで曖昧な理解であった電気化学界面現象に関する基礎学理の確立を目指し、以下の3課題を進めることとした。

- 1) 実用電池電極の界面構造制御
- 2) 界面構造制御した電極の特性評価
- 3) 界面構造変化のその場観察

3. 研究の方法

各電極材料における界面構造と電極特性との相関を整理し、既存電池の出力・寿命性能の限界を引き出す電極界面構造、反応因子検討した。

1) 実用電池電極の界面構造制御：パルスレーザー堆積法によりエピタキシャル薄膜電極を構築した。レーザー出力、温度、ガス圧力、基板面方位等の条件を変えることにより、薄膜界面の結晶方位、格子体積、表面形態を制御した。X線回折、X線反射率、AFM測定により電極構造を決定する。電極材料として、スピネル型 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、層状岩塩型 LiMO_2 ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)、オリビン型 LiFePO_4 を選択した。

2) 界面構造制御した電極の特性評価：薄膜電極 ($10 \times 10 \times 0.5$ mm) 用電気化学セルを設計する。充放電、サイクリックボルタンメトリー測定から容量、出力特性を調べた。合成時における薄膜界面の結晶方位、格子体積、表面形態が電極特性に与える影響を明らかにし、エピタキシャル薄膜電極の電気化学反応を明らかにした。

3) 界面構造変化のその場観察：大型放射光施設 SPring-8 の強力な線源を用いることで、電池反応中（電解液中）におけるエピタキシャル薄膜電極界面の構造変化を直接観察する。表面回折法から結晶構造変化、反射率法から表面形態、皮膜形成を捉えた。初期過程に照準を絞る電極電位に伴う界面構造の静的な変化から、結晶方位、格子体積、表面形態による界面構造変化の差を検討した。

4. 研究成果

1) 実用電池電極の界面構造制御：レーザー

堆積条件を制御することで、薄膜界面の結晶方位、格子体積、表面形態を制御することに成功した。結晶方位制御の例として、図1に $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 基板上に堆積した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ エピタキシャル薄膜の結晶配向を示す。基板結晶面により、薄膜成長方向が変化した。格子堆積は基板種、膜厚を変えることで制御できた。表面形態については、蒸着の際の基板温度により制御可能であることが分かった。この手法により、 LiMn_2O_4 、 LiMO_2 ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)、 LiFePO_4 についても界面構造制御したエピタキシャル薄膜を得ることに成功した。また、材料によらず作製膜の表面は、大気成分との界面反応で生成した Li を含んだ不純物相で覆われていることを明らかにした。

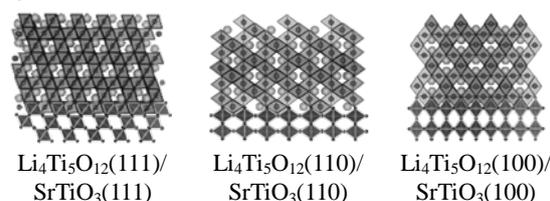


図1. $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 基板上に堆積した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ エピタキシャル薄膜の結晶配向。

2) 界面構造制御した電極の特性評価

漏れ電流を極力排除した薄膜用電気化学セルを作製することで、エピタキシャル薄膜電極の容量評価を可能にした。反応面、結晶性、表面形態を統一し、膜厚を変化させた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) エピタキシャル薄膜の充放電試験を行った。図2にその結果を示す。39.5 nm、26.5 nm、5.6 nm と膜厚を減少させることで、充放電容量が増加した。5.6 nm 膜では理論容量 (175 mAh/g) よりも大きな容量が得られた。

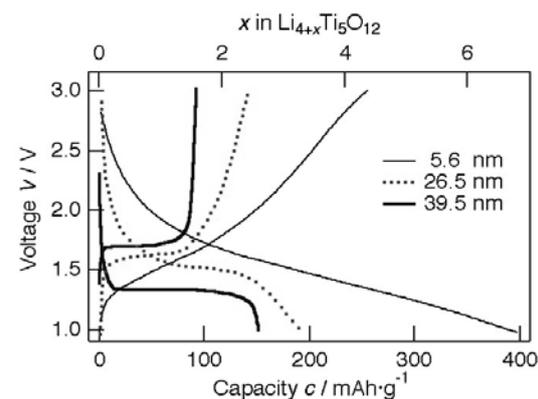


図2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) 薄膜の充放電試験結果。

一般に、電極サイズ減少時に容量が増加することが知られてきたが、表面積、結晶性、原子配列も変化することから、増大の因子は特定されてこなかった。エピタキシャルモデ

ル電極により、電極が約 30 nm 以下までナノ化された場合に、 μm サイズの電極とは異なる電極特性を発現することが示された。LiFePO₄ 電極についても、膜厚を 50 nm 程度まで減少させることで異なる方向への Li 拡散が起こることが観測された。電極サイズを減少させた場合、電極全体に対しての電極界面の割合が増大する。よって、ナノ化により電極反応が変化する上記の結果は、界面での電気化学反応が電極内と異なることに起因している可能性が示唆された。

3) 界面構造変化のその場観察

電池反応中における電池電極表面構造変化を In situ X 線表面回折法で観察することに成功した。図 3 に Li₄Ti₅O₁₂(111) 薄膜についての結果を示す。初期放電中(リチウム挿入中)において、電極表面では Li₄Ti₅O₁₂ スピネルの一部が格子の小さい新たな相に相転移することが見出された。一方で、電極内では Li の脱挿入に対応した格子体積変化のみが観測された。測定後の電子線回折測定から、新たに生成した表面相は岩塩型格子を有しており、表面 10 nm 領域に存在することがわかった。以上より、初期過程において、内部とは異なる構造に再構成することを明らかにした。電気化学測定で観測された 5.6 nm 膜の大きな容量から、岩塩相に過剰な Li が挿入されていることを示唆した。さらに、表面に Li₃PO₄ 固体電解質を堆積させることで、この相転移が抑制されることも分かった。これらの結果は、電気化学反応初期過程に形成される表面相が電極特性を決定づける直接的な証拠であり、これまでの電極内構造、組成の制御による機能材料設計に、ナノ領域の界面構造制御という新たな指針を提示した。これより、エネルギー変換材料の科学をバルク領域から界面領域へと、新しい研究展開をもたらすことができた。

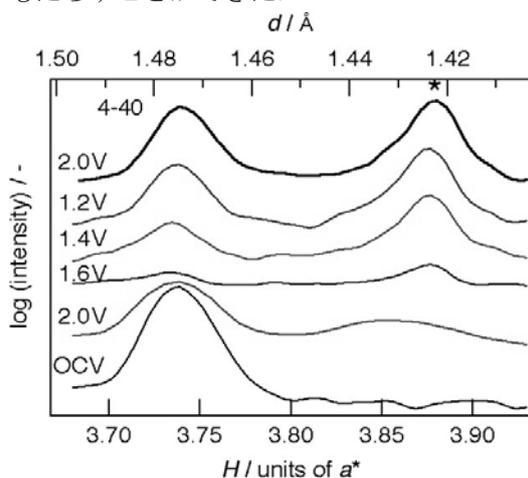


図 3 Li₄Ti₅O₁₂(111) 電極初期充放電反応中における 4-40 反射の表面 X 線回折図形。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① Masaaki Hirayama, Hidekazu Ido, Kyungsu Kim, Woosuk Cho, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, Ryoji Kanno, 'Dynamic Structural Changes at LiMn₂O₄/Electrolyte Interface during Lithium Battery Reaction', *Journal of the American Chemical Society*, 132, 15268-15276 (2011).
- ② Masaaki Hirayama, Kyungsu Kim, Takeshi Toujigamori, Woosuk Cho, Ryoji Kanno, 'Epitaxial growth and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ thin-film lithium battery anodes', *Dalton Transactions*, 40, 2882-2887 (2011).
- ③ Masaki Hirayama, Masao Yonemura, Kouta Suzuki, Naoya Torikai, Hillary Smith, Erik Watkinsand, Jarek Majewski, and Ryoji Kanno, "Surface characterization of LiFePO₄ epitaxial thin films by X-ray/neutron reflectometry", *Electrochemistry*, 78, 413-415 (2010).
- ④ Kazuyuki Sakamoto, Masaaki Hirayama, Hiroaki Konishi, Noriyuki Sonoyama, Nicolas Dupré, Dominique Guyomard, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, Ryoji Kanno, 'Structural changes in surface and bulk LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ during electrochemical reaction on epitaxial thin-film electrodes characterized by in situ X-ray scattering', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 3815-3823 (2010).
- ⑤ Kazuyuki Sakamoto, Masaaki Hirayama, Noriyuki Sonoyama, Daisuke Mori, Atsuo Yamada, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki and Ryoji Kanno, 'Surface Structure of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂: a New Experimental Technique Using in Situ X-ray Diffraction and Two-Dimensional Epitaxial Film Electrodes', *Chemistry Materials*, 21, 730-735 (2009).

〔学会発表〕(計 18 件)

- ① Masaaki Hirayama, Characterization of Nano-Scale Interface in Lithium Batteries, International Scientific Spring 2011, 2011/3/1, 2011, Islamabad, Pakistan.
- ② 平山雅章, 金敬洙, 鈴木耕太, 田港聡, 粉生守, 菅野了次, 米村雅雄, 山田悟史, In situ 中性子反射率法によるリチウムインターカレーション界面構造解析, 第 36 回固体イオニクス討論会, 2010/11/26, 仙

- 台市情報・産業プラザ.
- ③ 田港聡, 平山雅章, 鈴木耕太, 金敬洙, 粉生守, 南嶋宏映, 菅野了次, 田村和久, 水木純一郎, Li_2RuO_3 電極・電解質界面構造とリチウムインターカレーション特性, 第 36 回固体イオニクス討論会, 2010/11/26, 仙台市情報・産業プラザ.
- ④ 平山雅章, 井戸秀和, 金敬洙, Cho Woosuk, 菅野了次, TEM-EELS 法による LiMn_2O_4 電極表面の劣化機構解析, 第 51 回電池討論会, 2010/11/11, 愛知県産業労働センター.
- ⑤ Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, Kazuhisa Tamura, Hidekazu Ido, Surface Structure Changes in Lithium Battery Electrodes Studied by In Situ X-ray and Neutron Scattering Methods, 218th ECS Meeting, 2010/10/12, Riviera Hotel, Las Vegas, USA.
- ⑥ Kouta Suzuki, Masaaki Hirayama, Kyungsu Kim, Mamoru Komo, Ryoji Kanno, Machiko Abe, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, Nano-effects in epitaxial LiFePO_4 thin film electrode, The 5th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS), 2010/9/18, National university of Singapore, Singapore.
- ⑦ Masaaki Hirayama, Kouta Suzuki, Kyungsu Kim, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, Ryoji Kanno, Interfacial phenomena and electrochemical properties of lithium battery electrodes, The 5th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS), 2010/9/18, National university of Singapore, Singapore.
- ⑧ Kyungsu Kim, Kouta Suzuki, Woosuk Cho, Hidekazu Ido, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, Surface structural changes of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode, 3rd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA), 2010/9/9, Hanyang Institute of Technology, Korea.
- ⑨ Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, Kazuhisa Tamura, Hidekazu Ido, Characterization of the Electrode/Electrolyte Interface Using Model Epitaxial Electrodes, The 15th International Meeting on Lithium Batteries, 2010/6/30, Fairmont The Queen Elizabeth, Montreal, Canada.
- ⑩ Kyungsu Kim, Kouta Suzuki, Woosuk Cho, Hidekazu Ido, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, Phase Transition at $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Surface, In Situ Surface Characterization Using Epitaxial Thin-film Electrode and Surface Diffraction Technique, The 15th International Meeting on Lithium Batteries, 2010/6/30, Fairmont The Queen Elizabeth, Montreal, Canada.
- ⑪ 粉生守, 平山雅章, 鈴木耕太, 金敬洙, 田村和久, 内本喜晴, 谷田 肇, 宇留賀 朋哉, 菅野了次, 放射光 X 線によるリチウム電池電極界面のその場観察, 化学電池材料研究会ミーティング, 2010/6/8, 日本化学会館, 東京.
- ⑫ 粉生守, 平山雅章, 鈴木耕太, 金敬洙, 田村和久, 菅野了次エピタキシャル薄膜を用いたリチウム電極界面反応のその場観察, 粉体粉末冶金協会平成 22 年度春季大会, 2010/5/26, 早稲田大学, 東京.
- ⑬ 平山雅章, 鈴木耕太, 菅野了次, 米村雅雄, 鳥飼直也, Hillary Smith, Erik Watkinsand, Jarek Majewski 中性子反射率法によるリチウム電池界面挙動観測, 電気化学会, 2010. 3. 30, 富山.
- ⑭ Ryoji Kanno and Masaaki Hirayama, Interfacial phenomena of lithium battery electrodes studied by in-situ X-ray scattering methods, The 50th battery symposium, 2009. 12. 2, Kyoto, Japan.
- ⑮ 平山雅章, Woosuk Cho, 鈴木耕太, Kim Kyungsu, 田村和久, 中尾孝之, 折笠有基, 内本喜晴, 谷田 肇, 宇留賀朋哉, 菅野了次, In situ XAFS 法によるリチウム電池電極界面の検出, 第 50 回電池討論会, 2009. 12. 1, 京都.
- ⑯ Masaaki Hirayama, Kouta Suzuki, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, and Ryoji Kanno, Structure and Electrochemical Properties of Epitaxial LiFePO_4 Thin Film Electrode, 2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications, 2009. 11. 28, Tokyo, Japan.
- ⑰ Masaaki Hirayama, Takeshi Toujigamori, Kouta Suzuki, Woosuk Cho, Atsuo Yamada, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, Ryoji Kanno, Structure and electrochemical properties of epitaxial thin film electrodes for lithium batteries, 216th Meeting of The Electrochemical Society, 2009. 10. 7, Vienna, Austria.
- ⑱ Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, Takeshi Toujigamori, Kouta Suzuki, Woosuk Cho,

Kazuhisa Tamura, Junicio Mizuki,
Interfacial structure changes of
intercalation materials during
electrochemical process, The 3rd
International Conference on Physics of
Solid State Ionics, 2009.10.27,
Kumamoto, Japan.

[その他]

<http://www.echem.titech.ac.jp/~kanno/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平山 雅章 (HIRAYAMA MASAOKI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科

・助教

研究者番号：30531165