

科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成 25年 5月 30日現在

機関番号:82626					
研究種目:基盤研究	(B)				
研究期間:2010~2012	2				
課題番号:22360279					
研究課題名(和文)	リチウムイオン電池材料の表面・界面の電子・原子レベル解析				
研究課題名(英文)	Atomic and electronic level analysis of surfaces and interface es of electrode materials for lithium-ion batteries				
研究代表者					
香山 正憲 (KOHYAMA MASANORI)					
独立行政法人産業打 研究者番号:60344	5術総合研究所・首席研究員 157				

研究成果の概要(和文):リチウムイオン電池の高性能負極材料として期待されるチタン酸リチ ウム(Li₄Ti₅0₁₂)について、電子顕微鏡観察、走査プローブ顕微鏡観察、第一原理計算を組み 合せて適用することで、第一に、結晶表面の原子配列や組成の詳細、第二に、Liの出入りに伴 うバルクや表面、電解質/電極界面の原子・電子構造変化やポテンシャル変化、第三に、電極 二次粒子でのLiの吸収反応の伝播の様子を詳細に解明し、リチウムイオン電池の電極材料の表 面・界面の学理の構築に貢献した。

研究成果の概要(英文): By applying electron microscopy, scanning probe microscopy and first-principles calculations to surfaces and interfaces of lithium titanate (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as an excellent electrode material for lithium-ion batteries (LIBs), first we have clarified the detailed atomic structure and composition of LTO crystal surfaces. Second, we have investigated the changes in atomic and electronic structures and electrochemical potentials of LTO surfaces and LTO/electrolyte interfaces during the first lithium insertion and extraction. Third, the propagation of Li-inserted phases within a secondary LTO particle during the electrochemical process has been clarified. All these results contribute to the advances in understanding of the surfaces and interfaces of electrode materials for LIBs.

|--|

			(金額単位:円)
	直接経費	間接経費	合 計
2010年度	6,000,000	1, 800, 000	7, 800, 000
2011 年度	5, 200, 000	1, 560, 000	6, 760, 000
2012 年度	3, 300, 000	990, 000	4, 290, 000
年度			
年度			
総計	14, 500, 000	4, 350, 000	18, 850, 000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:無機材料・物性

キーワード:表面・界面物性、電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、第一原理計算、リチウムイ オン電池

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、従来のニッケル水 素電池等に比べ高電圧・高容量で、繰り返し 使用できる蓄電池としてモバイル機器で使 用されている。電気自動車への本格的な応用 が進めば、排ガスフリー、CO₂ガスフリーの自 動車社会が実現し、地球環境問題など社会的 インパクトは極めて大きい。そのために格段 の高容量化・高出力化に加え、充放電速度や 耐久性の飛躍的向上が不可欠である。これら を実現するには、電極材料や電極/電解質界 面の微視的な構造や充放電過程の原子・電子 の挙動を解明し、確固とした設計指針を構築 することが必要である。こうした基礎研究は、 まだ始まったばかりである。

2. 研究の目的

リチウムイオン電池の性能を支配する電 極材料の表面・界面や電極/電解質界面につ いて、電子顕微鏡観察、走査プローブ顕微鏡 (SPM)観察、第一原理計算の三つの手法の 連携により、構造や諸性質、充放電過程での 原子・電子挙動や構造変化を明らかにし、リ チウムイオン電池の高性能化のための学理 を構築することを目的とする。

研究の方法

高性能負極材料として期待されるチタン 酸リチウム(LT0、Li₄Ti₅0₁₂)を取り上げ、電 子顕微鏡観察、走査プローブ顕微鏡観察、第 一原理計算を適用し、1)表面・界面の微視 的な構造、2)Liの出入りに伴うバルクや表 面、電解質/電極界面の原子・電子構造や電 気化学ポテンシャルの変化、3)電極二次粒 子でのLiの吸収反応の伝播の様子等を解明 する。

電子顕微鏡観察は、TITAN^{3™}(FEI 製)、 JEM-3000F(JEOL 製)を使用し、通常の透過 電顕格子像観察に加えて、ADF-STEM 法、 STEM-EELS 法等を使用する。これらは、原子 コラムレベルに絞った電子ビームを走査し ながら、透過波の散乱やエネルギー吸収から 局所的な原子配列、元素種、電子状態を探る 手法である。EELS は、core や semi-core 軌 道から伝導バンドへの電子励起による電子 線エネルギー損失スペクトルである。

走査プローブ顕微鏡観察は、原子間力顕微 鏡(AFM, NanoNavi-II, SII)、走査トンネル 顕微鏡(STM, JEOL-4500TX)を用いる。STM 観察は超高真空下で行う。

第一原理計算は、密度汎関数理論に基づく PAW法(産総研開発のQMASコード)を用い、 安定な原子・電子構造に加えてEELSのシミ ュレーションを行う。core holeを持つター ゲット原子を含む大きなスーパーセルで自 己無撞着計算の後、core 軌道と伝導バンド間 で遷移行列を計算し、スペクトルを得る。

4. 研究成果

(1)LTO 結晶の平坦表面試料作製技術の確立

電極材料の表面・界面の微視的構造を SPM 観察により解明するには、原子レベルで平坦 な表面試料の作製が必須である。rutile-Ti02 wafer を LiOH 粒と共に焼成すると、平坦表面 を持つ LTO 薄板結晶が wafer 上に成長するこ とが判明した。LTO は wafer 方位と同じ配向 で成長するが、特に(111) wafer 上の成長薄 板が配向性・結晶性が高く、SPM 観察が可能 である。結晶薄板は、通常の電極活性を持ち、 Li の吸収/離脱が電気化学的に行える。



図 1. 作製した LTO(111)表面試料の AFM 観察。 約 0.5nm の step がある (spinel LTO 結晶の (111)周期に対応)。

(2) LT0(111)表面の原子構造の詳細観察

LTO(111)表面の詳細な原子配列を解明す るため、超高真空下でSTM観察を行った。そ の結果、1) 0.35nm と 0.13nm の二種の step が交互に存在し(二種の(111)テラスが存在)、 2) 各テラスで原子間隔約 0.6nm の六方原子 配列像が得られた。このことから、二種のテ ラスは、図 2 に矢印で示す二種の Li 原子層 の各々が最上端になる表面構造と推定され る。Type A として、最上から順に Li 層、Ti-Li 層、Li 層、酸素層と積層した表面、Type B として、Li 層、酸素層、Ti-Li 層、酸素層と 積層した表面である。図の原子層間隔は step 高とつじつまが合う。

_	E	0	\bigcirc	00	🔵 8a (Li)
	2n	Ŏ		ŏ	+1 e
-	n 0.1	-0-	-0-	0-0-	● 32e (O) 8 e
	0.36 ni	0	0		•- 16d-2 (Ti, Li) + 10.5e
			0		- 16d-1 (Ti,Li) +3.5 e

図 2. LTO の(111)原子層の stacking。横から 見た図。黄色が酸素原子層、赤色が Li 原子 層、青色が Ti と Li の混合層。

Type A と Type B の表面の stoichiometry を分析すると、前者は酸素不足、後者は酸素 rich である。従って、Type A は超高真空下 でのみ安定化し、通常雰囲気では Type B の みが存在すると考えられる。AFM 観察で step 高が一種であることと対応する(図 1)。

Ti 原子の深さ方向分布を探るため、中エネ ルギーイオン散乱(MEIS)を適用した。得ら れたスペクトルは Type B 構造で説明できる。 ただし、スペクトルは部分的な Type A 構造 の存在も否定しない(MEIS 実験は立命館大学 SR センターの装置を使用した)。 以上から major な表面構造は Type B と言 える。酸素 rich であるため表面酸素バンド に正孔が存在すると考えられ、第一原理計算 でも裏付けられた。正孔による高い化学反応 活性が考えられ、実験的に観察される LTO 電 極での $C0_2$ 生成の起源の候補と言える。

(3) LTO 表面試料への初回 Li 挿入/離脱にお ける表面構造変化

LTO 薄板試料を正極にして電解質を挟んで Li 金属を負極とした電池セルで、Li イオン を電気化学的に挿入/脱離させ、LTO 表面の 構造変化とポテンシャル変化を観察した。



図 3. LT0 への Li 挿入時ポテンシャル変化

図 3, 4のように初回 Li 挿入の初期段階で 表面ラフネスが非可逆的に増加する。一方、 ポテンシャルは、(b) で低下したのち、(c) (d) と回復する。これは、表面構造変化で電解質 / 電極界面の電荷移動抵抗が低下していく ことを意味する。初回挿入/離脱後は、図 5 のように LTO (Li₄Ti₅0₁₂)上に Li₂TiO₃結晶層 がエピ成長していることが判明した。 2回目 以降の Li 挿入/離脱のサイクル (図 3 の右 上の曲線) が安定に行われる理由は、こうし た表面層変化に起因すると考えられる。



図 4. LTO(111)表面への初回 Li 挿入時の morphology変化 (AFM 像)。(a)-(d)は図3の 各点に対応する。表面ラフネスは各々 0.037nm、0.07nm、0.24nm、0.6nmと増加。



図 5. 初回 Li 挿入/離脱後の LTO 表面の電顕 高分解能像。右上が表面エピ成長層。

(4) LT0 二次粒子での Li 吸収相の伝播

実際の電極材料のLTO紛体は、LTOナノ粒子の集合体(二次粒子)である。二次粒子におけるLi挿入/離脱の様子を詳細に探ることが重要である。Li吸収相(Li₇Ti₅0₁₂)の伝播機構として、図6の二種が考えられる。



図 6. LTO 二次粒子での Li 吸収相(青)の伝 播機構モデル。左: particle-by-particle モ デル、右: uniform reaction モデル。

どちらの機構であるかを決定するため、電 気化学的な挿入プロセスの中途で取り出し た電極紛体(二次粒子)にSTEM-EELS spectrum imaging法を適用してLi吸収相分布を調べた。 原子層レベルに絞った電子ビームを走査し ながら EELS データを場所ごとに取得し、元 素や電子状態分布のマッピングを行う方法 である。LTOはLi吸収でほとんど格子定数が 変わらないため、他の方法での吸収相の空間 分布の同定は困難である。

まず、EELSによりLTO相(Li₄Ti₅0₁₂)とLi 吸収相(Li₇Ti₅0₁₂)が識別できるかを検討し た。Li K-edge についてピーク比からのLi 空 間濃度で識別できること、Ti L-edge につい て、Ti³⁺の存在(Li 吸収相)によるピーク形 状変化で識別できること、OK-edge について、 高エネルギー側のスペクトル形状で識別で きることが判明した。OK-edge は、第一原理 によるスペクトル計算でも両者の差が再現 できる。図7に両相のOK-edgeの実験と計 算結果を示す。高エネルギー側の3⁵のピー クは、酸素周囲の対称性を反映し、同様の対 称性を持つLi吸収相とLi₂TiO₃相はスペクト ル形状が似ている。第一原理計算で、3⁵の ピークの相対関係が再現されている。



図 7. LTO 相 (Li₄Ti₅O₁₂) と Li 吸収相 (Li-LTO, Li₇Ti₅O₁₂) の 0 *K*-edge EELS。実験結果(a) と 第一原理計算結果(c)。(b) は酸素原子周囲の 対称性を示す。

図8に50% Li 吸収で取り出した電極紛体 のLi K-edgeとTi L-edgeによる二相分布を 示す(STEM-EELS spectrum imaging法)。上 の方の一次粒子がLi 吸収相で、下部の一次 粒子はLTO相のままである。Li 吸収相伝播は、 図6のparticle-by-particle機構であると 言える。従って、一次粒子間の界面(粒界) でのLi 移動がLi 吸収相伝播を支配すると言 える。



図 8. LTO 二次粒子の LTO 相/Li 吸収相分布 の STEM-EELS spectrum imaging 法分析。(a) は Ti *L*-edge、(b)は Li *K*-edge による分析。

(5) 正極材料の表面・界面研究に向けて 今回は、高性能負極として期待される LTO の表面・界面を扱ったが、今後は同様の手法 で正極材料を探ることが重要である。ただし、 上述のように SPM 観察を適用するために、原 子レベルで平坦な表面試料の作製が必須で ある。そこで、正極材料として、同様にスピ ネルの LiMn₂04 (LMO) について、MnO wafer を LiOH 粒と共に焼成する方法で表面試料作 製を試みた。図9に示すように、LTO の場合 と同様に、LMO 単結晶薄板が基盤と同じ配向 性で成長することが判明した。(111)配向試 料の表面は原子レベルで平坦である。



図 9. MnO wafer 上に成長した LiMn₂O₄ (LMO) 結晶薄板。A、B、C は各々MnO(100)、(110)、 (111) wafer 上の LMO の AFM 像、D は(111)試 料表面の step。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

- ① M.Kitta, T. Akita, S. Tanaka, "Characterization of Two M. Kohyama, Phase Distribution in Electrochemically-Lithiated Spinel $Li_{4}Ti_{5}O_{12}$ Secondary Particles bv Electron Energy-Loss Spectroscopy", JOURNAL OF POWER SOURCES, 237, 26-32 (2013) 査読有
- DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.022 ② <u>M.Kitta, T.Akita, M.Kohyama</u>,
- "Preparation of a Spinel LiMn₂O₄ "Preparation of a Spinel LiMn₂O₄ Single Crystal Film from a MnO Wafer", JOURNAL OF POWER SOURCES, 232, 7-11 (2013) 査読有
- DOI:
 10.1016/j. jpowsour. 2012. 12.096

 ③
 <u>S. Tanaka</u>, <u>M. Kitta</u>, T. Tamura, <u>T. Akita</u>, <u>Y. Maeda</u>, <u>M. Kohyama</u>,
 - "First-Principles Calculations of

O-K ELNES/XANES of Lithium Titanate", JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS, **45**, 494004-1-494004-4 (2012) 査読有 DOI: 10.1088/0022-3727/45/49/494004

- ④ <u>田中真悟</u>,「第一原理計算によるリチウム電池材料の解析」,日刊工業新聞 科学技術・大学,2012/8/6,20
- 橋田晃宜,「リチウムイオン電池電極材 料の表面科学」,日刊工業新聞 科学技 術・大学,2012/7/26,25
- ⑥ <u>M.Kitta, T.Akita, Y.Maeda, M.Kohyama,</u> "Study of Surface Reaction of Spinel Li₄Ti₅O₁₂ during the First Lithium Insertion and Extraction Processes by using Atomic Force Microscopy and Analytical Transmission Electron Microscopy", LANGMUIR, 28, 12384-12392 (2012) 査読有 DOI: 10.1021/1a301946h
- ⑦ <u>S. Tanaka</u>, <u>M. Kitta</u>, <u>T. Akita</u>, <u>Y. Maeda</u>, T. Tamura, <u>M. Kohyama</u>, "First-Principles Calculations of Li-Titanate Surfaces", AMTC Letters, **3**, 50-51 (2012) 査読有
- ⑧ M.Kitta, T.Akita, S.Tanaka, M.Kohyama, "EELS Characterization of Li-inserted Spinel Lithium Titanate Li₄Ti₅O₁₂", AMTC Letters, 3, 138-139 (2012) 査読有
- M.Kitta, <u>T.Akita</u>, <u>Y.Maeda</u>, <u>M.Kohyama</u>, "Preparation of a Spinel Li₄Ti₅O₁₂ (111) Surface from a Rutile TiO₂ Single Crystal", APPLIED SURFACE SCIENCE, **258**, 3147-3151 (2012) 査読有 DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.11.052

〔学会発表〕(計 31 件)

- ^桶田晃宜,「Mn0単結晶基板からの LiMn₂0₄結晶膜の作製」,応用物理学会 学術講演,2013/3/28,神奈川工科大学 (神奈川県)
- ② <u>田中真悟</u>,「チタン酸リチウム二相界面の ELNES/XANES の第一原理計算」,日本金属学会 2013 年度春期大会,2013/3/28,東京理科大学(東京都)
- ③ <u>田中真悟</u>,「第一原理計算によるチタン 酸リチウムの吸蔵/脱離二相界面の原 子・電子構造」,日本物理学会第 68 回 年次大会,2013/3/27,広島大学(広島 県)
- ④ <u>田中真悟</u>,「第一原理計算による ELNES/XANES の解析」,表面科学会・関 西支部セミナー,2013/2/19,産総研関 西センター(大阪府)
- ⑤ 田中真悟, "First-principles calculations of $Li_4+xTi_50_{12}$ surfaces and $Li_4Ti_50_{12}/Li_7Ti_50_{12}$ interfaces for

Li battery electrode", MRS 2012 Fall Meeting, Boston, 2012/11/29 (USA)

- (6) <u>橘田晃宜</u>,「チタン酸リチウム Li₄Ti₅0₁₂ 充放電機構の STEM-EELS 観察」,電池 討論会,2012/11/15,ヒルトン福岡シー ホーク(福岡県)
- ⑦ <u>田中真悟</u>,「ナノ材料の粒界・表面・界面に関する計算科学と構造解析の連携・その応用」,第26期CAMMフォーラム本例会,2012/11/9,表参道「アイビーホール」(東京都)
- ⑧ 橘田晃宜, "Electron Energy Loss Structures in the Oxygen K-edge Spectra of Li-inserted Li₄Ti₅O₁₂", PRiME 2012, 2012/10/10, Honolulu (Hawaii)
- ① <u>田中真悟</u>, "Stoichiometry of (111) Surfaces of LiTi₂O₄ and Li₄Ti₅O₁₂", IUMRS-ICEM 2012, 2012/9/24, パシフィ コ横浜(神奈川県)
- ① <u>田中真悟</u>,「第一原理計算によるチタン 酸リチウム表面の 原子・電子構造」,日本物理学会 2012 年秋季大会,2012/9/19, 横浜国立大学(神奈川県)
- <u>田中真悟</u>,「第一原理計算によるチタン 酸リチウム(111)表面の原子・電子構造」, 日本金属学会 2012 年秋期大会, 2012/9/18,愛媛大学(愛媛県)
- ② 橘田晃宜,「EELS スペクトラムイメージング法によるチタン酸リチウム充放電反応機構の可視化」,応用物理学会,2012/9/14,松山大学(愛媛県)
- ① <u>田中真悟</u>,「第一原理計算手法を用いた ナノ材料界面の機能特性の研究」,平成 24 年度 計算材料科学研究拠点(CMRI) 第一回シンポジウム,2012/6/18,東北 大学金属材料研究所(宮城県)
- (1) <u>橘田晃宜</u>, "EELS Characterization of Li-inserted Spinel Lithium Titanate Li₄Ti₅O₁₂", 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), 2012/5/10, 長良川国際会議場 (岐阜 県)
- ① 香山正憲, Development of a First-Principles Code for Materials Science: Local Energy-Density and Stress- Density Calculations and XANES /ELNES Calculations by the PAW Method", 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3),

2012/5/9, 長良川国際会議場 (岐阜県) (招待講演)

- ① <u>田中真悟</u>, "First-Principles Calculations of Li-Titanate Surfaces", 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), 2012/5/9, 長良川国際会議場(岐阜県)
- ① 田中真悟, "First-Principles calculations of Li₄Ti₅O₁₂-Li₇Ti₅O₁₂ for Li battery electrode", MRS 2012 Spring Meeting, 2012/4/12, San Francisco (USA)
- ① <u>田中真悟</u>,「第一原理計算によるチタン 酸リチウム化合物の Li 挿入・脱離時の 原子・電子構造」,日本物理学会 2012 年会,2011/3/25,関西学院大学上ヶ原 キャンパス(兵庫県)
- ① <u>田中真悟</u>, "ELNES/XANES calculations of Li intercalated and de-intercalated Li oxides by PAW method", 日本 MRS 学術シンポジウム, 2011/12/20, 横浜開港記念会館(神奈川 県)
- ① <u>田中信吾</u>, "First-principles calculations of ELNES/XANES of Lithium Titanat", International Conference on Thin Films, 2011/11/11, Kyoto Terrsa (Kyoto)
- ② <u>田中真悟</u>,「Liイオン二次電池電極酸化物のLi挿入・脱離に関する ELNES/XANESの第一原理計算」,日本金属学会 2011年秋期大会,2011/11/8,カルチャーリゾートフェストーネ(沖縄県)

- 個田晃宜、「Li₄Ti₅0₁₂(111)表面の原子 分解能 STM 観察」、第 72 回 応用物理 学会学術講演会、2011/8/30、山形大学 小白川キャンパス(山形県)
- 橘田晃宜,「二酸化チタン単結晶からの ス ピ ネ ル 型 チ タ ン 酸 リ チ ウ ム Li₄Ti₅0₁₂(111)表面の作成」,日本顕微鏡 学会 第 67 回 学術講演会,2011/5/16, 福岡国際会議場(福岡県)
- ③ <u>田中真悟</u>, "ELNES/XANES calculations of Li oxides by first-principles PAW

method", MRS 2011 Spring meetings, 2011/4/26, Moscone West Convention Center San Francisco (USA)

- R. Belkada, "Spectroscopic and Electronic Properties of LiCoO₂ from a First-Principles View Point", 1st International Symposium on Advanced Nanostructured Materials for Clean Energy, 2011/3/8, AIST Kansai (Osaka)
- ・
 田中真悟,「PAW 法汎用ソフト QMAS による ELNES 計算コード開発:手法の概要といくつかの応用例」,日本顕微鏡学会関西支部特別企画講演会,2010/12/18,産総研関西センター(大阪)
- <u>田中真悟</u>,「第一原理 PAW 法による Li 酸化物の原子・電子構造と ELNES/XANES 計算」,日本金属学会 2010 年秋期大会, 2010/9/27,北海道大学(札幌)

〔図書〕(計1件)

 <u>田中真悟</u>,「第一原理計算の電池研究への応用(第1編・第6章)」,NTS, 104-115 (2013)

6. 研究組織

(1)研究代表者
 香山 正憲(KOHYAMA MASANORI)
 独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキ
 タスエネルギー研究部門・首席研究員
 研究者番号:60344157

(2)研究分担者

前田 泰 (MAEDA YASUSHI) 独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキ タスエネルギー研究部門・主任研究員 研究者番号:30357983

吉川 純 (KIKKWA JUN) 大阪大学・基礎工学研究科・助教 研究者番号:20435754 (2010~2011)

橘田 晃宜(KITTA MITSUNORI)
 独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキ
 タスエネルギー研究部門・研究員
 研究者番号:90586546
 (2012~2013)

(3)連携研究者
 田中 孝治(TANAKA KOJI)
 独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキ
 タスエネルギー研究部門・主任研究員
 研究者番号: 40357439

秋田 知樹 (AKITA TOMOKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキ タスエネルギー研究部門・主任研究員 研究者番号:80356344

田中 真悟 (TANAKA SHINGO)
 独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキ
 タスエネルギー研究部門・主任研究員
 研究者番号: 50357448