

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24年 5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750164

研究課題名（和文） 薄膜リチウム電池のインターカレーション正極における相境界移動の可視化

研究課題名（英文） Visualization of phase boundary movement in intercalation cathodes for thin-film lithium batteries

研究代表者

桑田 直明（KUWATA NAOAKI）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00396459

研究成果の概要（和文）：

リチウムイオン電池に用いられているインターカレーション正極の構造変化と相境界移動に注目し、*in situ* 顕微ラマン分光法による相境界移動の可視化を行った。この手法によりリチウムイオン電池の正極反応速度を支配する因子である、相境界の移動速度を定量的に評価することが出来た。また、全固体電池の内部での正極材料、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）やマンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）など、の電位に対する構造変化を系統的に *in situ* 顕微ラマン分光法により初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Visualization of a phase boundary of intercalation cathodes for lithium-ion batteries was investigated by using *in-situ* micro-Raman spectroscopy. The movement of the phase boundary, which dominates the reaction rate for lithium-ion battery cathode, was evaluated quantitatively using this technique. The structural change of the cathode materials, such as a lithium cobalt oxide (LiCoO_2) and a lithium manganese oxide (LiMn_2O_4), was systematically investigated by *in situ* micro Raman spectroscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・機能材料・デバイス

キーワード：薄膜二次電池、全固体電池、*In situ* ラマン分光、インターカレーション、固体イオニクス、顕微ラマン分光

1. 研究開始当初の背景

薄膜リチウム電池を含む全固体電池は、サイクル寿命の長さや、高エネルギー密度を有することから将来の二次電池として注目されていた。しかし、全固体電池には取り出せる電流密度が低いという問題点があり、この

問題を明らかにするためには正極のイオン伝導性・電子伝導性・相転移速度をそれぞれ分離して調べる手法の開発が求められていた。これらのうちで電子伝導性に関してはここ10年で様々な研究が進められて明らかにされていたが、イオン伝導性と相転移の速度

については評価方法がほとんどなく、新たな評価方法の開発が強く求められていた。

そこで、本研究では全固体電池の正極材料（インターカレーション型化合物）の相境界移動に着目し、充放電中にこれを可視化する手法を開発することを提案した。具体的には、*in situ* 顕微ラマン分光法を用いて充放電中の構造変化とスペクトルの関係を調べ、ラマンマッピングにより相境界の移動を可視化できるのではないかと考え、研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、リチウム電池の正極材料（インターカレーション型化合物）の相境界移動を可視化する新しい手法の開発である。具体的には、(1) *in situ* 顕微ラマン分光法を用いて充放電中の構造変化とラマンスペクトルの関係を明らかにする、(2) 顕微ラマンマッピングにより相境界の移動を可視化するという2つの目標を設定した。

さらに将来的には、この手法を様々な正極に適用することで、相転移挙動を支配する構造変化や、結晶粒界の影響、異元素ドーピングの効果などを明らかにすることができ、飛躍的な電池特性の向上につながると期待される。

3. 研究の方法

正極材料としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) やマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を用いた薄膜型の全固体電池を作製し、これを用いて *in situ* 顕微ラマン分光測定を行った。 LiCoO_2 薄膜は緻密膜を得るため、パルスレーザーデポジション (PLD) 法により堆積した。固体電解質は同様に PLD 法によりアモルファス Li_3PO_4 を薄膜化して用いた。負極には金属リチウムを蒸着した。図1に白金薄膜をコートしたガラス基板上に作製した全固体薄膜電池の写真を示す。

全固体電池内での正極材料の構造（格子振動）と電位の対応関係を明らかにするため、電位の基準となる参照電極が必要である。本研究では薄膜電池の負極として金属リチウムを用いた。金属リチウムは極めて還元性が強く反応性も高い。そこで、真空中で充放電を行い、分光用のガラス窓を通してラマン分光測定を行った。

図2に薄膜電池と *in situ* 顕微ラマン分光測定セルの模式図を示す。励起レーザーの波長は 514.5nm で、照射径は約 $2\ \mu\text{m}$ である。金属リチウムは光を全く通さないため、負極の横の、電解質と正極の重なった部分に焦点を当てている。

顕微ラマンマッピングについては、*in situ* 測定の結果をもとに、充放電の途中で電位を固定し、ラマンシフトの値から異なる結晶相

を区別してマッピング測定を行った。さらに、時間経過を詳細に測定し、相境界移動の様子を可視化した。

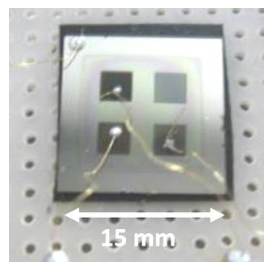


図1. LiCoO_2 正極を用いた全固体薄膜電池

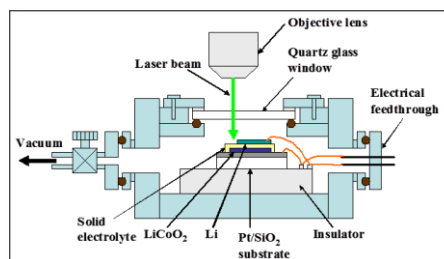


図2. 薄膜電池の *in situ* 顕微ラマン測定用セルの模式図

4. 研究成果

(1) 全固体電池内での正極材料の構造の解明：*in situ* ラマン分光による評価

まず、正極の構造（格子振動）と電池の電位を関係づけるため、*in situ* 顕微ラマン測定によりスペクトルと電位の関係を詳細に調べた。

正極には厚さ 200nm の LiCoO_2 薄膜を用いた。図3に *in situ* 顕微ラマン測定の結果を示す。電気化学測定はサイクリックボルタンメトリー (CV) により行った。電位の走査範囲は $3.0\sim 4.4\text{V}$ 、走査速度は 0.05mV/s 、電流値は $2\ \mu\text{A}$ 以下である。そのため、微小電流に対応したポテンショ/ガルバノスタットを本補助金により導入した。

図3は LiCoO_2 のラマン活性のモードのうち、 A_{1g} モードの電位依存性のみを示している。 4V 付近でピークは急に低波数側にシフトし、 4.1V から 4.4V までは連続的に低波数側にシフトする。これらの変化は $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の構造変化と関係があり、 $H1$ 、 $H1+H2$ 二相共存、 $H2$ 、 M 、 $H2'$ 相と連続的に相変化していることで説明される。二相共存領域に対応するのは $3.9\sim 4.0\text{V}$ の範囲で、ラマンシフトの変化も大きい ($595\rightarrow 580\text{cm}^{-1}$)。これを利用して Li_xCoO_2 の $H1$ 相 ($x=0.95$) と $H2$ 相 ($x=0.75$) の相境界を区別することが出来る。

また充電時と放電時の *in situ* ラマンスペクトルの変化を比較した結果、二相共存領域

で大きなヒステリシスを示すことを見出した。この結果は、①二相共存領域の相境界移動速度は極めて遅いこと、および、②LiCoO₂へのリチウム挿入時とリチウム脱離時に、拡散経路の空隙の差に起因する相境界移動速度の違いがあること、を示唆している。

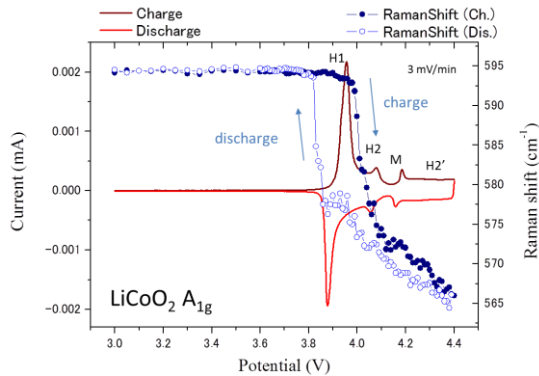


図3. LiCoO₂正極の in situ ラマンシフト変化と CV 曲線

他の正極材料にも本手法を適用するため、正極材料として 200nm 膜厚の LiMn₂O₄ 薄膜を用い、in situ 顕微ラマン分光測定を行った。その結果を図4に示す。走査速度は 0.05 mV/s である。同様に、電位を変化させるとラマンシフトが変化する様子が見られた。これらの変化もまた、正極の構造変化と関係して説明される。

マンガン酸リチウムでは、リチウム量を変化させると、LiMn₂O₄、Li_{0.5}Mn₂O₄、λ-MnO₂ と構造変化が進み、それぞれの相に対応したラマンシフトの変化を示す。このことから、LiMn₂O₄ においてもラマンシフトから結晶相を同定することが可能である。また、LiCoO₂ とは異なり、全領域で二相共存により相変化が進行する。ヒステリシスは大きく、相境界の移動速度はさらに遅い事が示唆された。これらの結果は、全固体電池の正極の構造変化を in situ で測定した世界初のデータである。

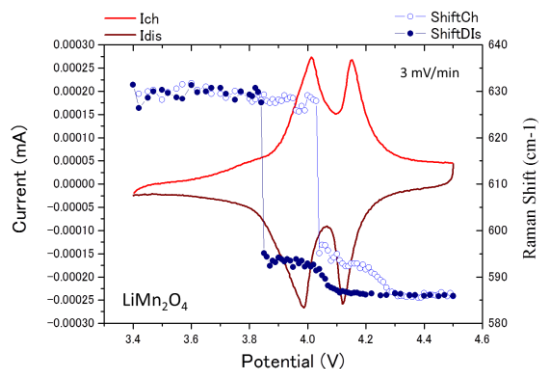


図4. LiMn₂O₄正極の in situ ラマンシフトの変化と CV 曲線

これらの結果、in situ 顕微ラマン分光法が正極の構造を解明するのに非常に優れた方法であることが明らかになった。一方で、SnOやSiなどのようにリチウムと反応して合金を作る系に対しては光を反射してしまうためラマンスペクトルが観測できなくなる問題があることも分かった。

(2) 全固体電池内での正極材料の相境界移動の可視化：in situ ラマンマッピング

図5に薄膜電池の表面から見た顕微鏡像を示す。中央に黒く見える部分が LiCoO₂ 正極に相当する。さらに、ラマンマッピングの結果、LiCoO₂ の中でも黒い部分は H2 相 (Li_{0.75}CoO₂) であり、やや白い部分は H1 相 (Li_{0.95}CoO₂) であることが確認された。図5は放電時の様子であり、リチウムリッチ相への変化が写真の上部から下部へ進行していることになる。

LiCoO₂ の H1/H2 相境界の移動は比較的速く、1 時間に 17.5 μm の進行速度であることが分かった。ここから、粗く移動度 μ を見積もると、μ ~ 6.8 × 10⁻¹³ m²/Vs となった。この値は、予想される LiCoO₂ の拡散係数よりも一桁程度小さい値であるが、相境界の移動は通常の固体内拡散よりも遅いためであると考えられる。

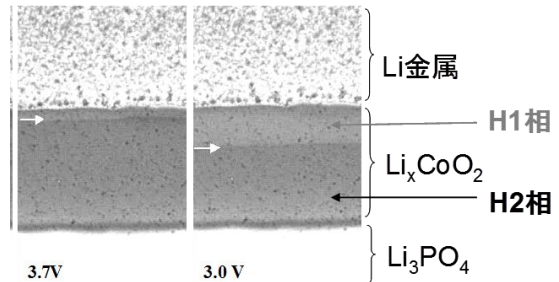


図5. LiCoO₂正極の放電時の相境界移動

図6には、同様にして薄膜電池の表面から見た LiMn₂O₄ 正極の顕微鏡像を示す。ラマンマッピングの結果、右側の色が濃い部分が λ-MnO₂ 相であり、左側やや薄い部分は Li_{0.5}Mn₂O₄ 相であることが確認された。図6は充電時の様子であり、リチウム脱離相への変化が写真の右から左へ進行していることになる。

LiMn₂O₄ の λ-MnO₂/Li_{0.5}Mn₂O₄ 相境界の移動は遅く、1 時間に約 8 μm の進行速度であることが分かった。これは LiCoO₂ の約半分速度であり、これが原因で LiMn₂O₄ では大きな電流が取り出せないことが分かった。また、粗く移動度 μ を見積もると、μ ~ 3 × 10⁻¹³ m²/Vs であった。

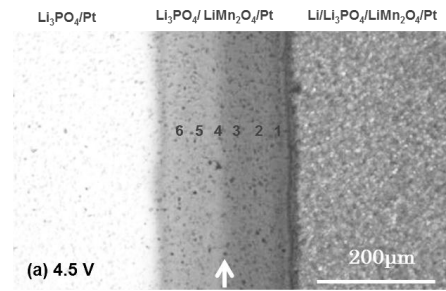


図6. LiMn₂O₄正極の放電時の相境界移動

まとめ

本研究では、in situ 顕微ラマン分光法を用いて、全固体薄膜電池のインターカレーション正極の構造変化と相境界移動を明らかにした。① コバルト酸リチウム (LiCoO₂) に対しては、充放電により構造が H1、H1/H2 二相共存、H2、M、H2' と連続して変化することを明らかにした。ラマンマッピングにより二相共存領域での相境界を観察し、その移動速度を見積もった。リチウム挿入時とリチウム脱離時に、拡散経路の空隙の差に起因する、相境界移動速度の違いがあることを見出した。② マンガン酸リチウム (LiMn₂O₄) に対しても同様に、リチウム量を変化させると、LiMn₂O₄、Li_{0.5}Mn₂O₄、λ-MnO₂ と構造変化が進むことを明らかにした。マッピングにより二相共存領域の相境界を観察したところ、移動速度は LiCoO₂ よりも遅く拡散係数が小さいことを明らかにした。

将来的には、本研究で得られた in situ 計測手法を、電池の劣化メカニズムの解析や不均一反応の解析などにも適用することが出来ると考えられ、さらなる電池特性の向上につながることを期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

1. 桑田直明, 岩井良樹, 河村純一、レーザーと核磁気共鳴を用いたリチウム二次電池の研究開発、Materials Integration、査読無、24巻、2011年、172-179

〔学会発表〕(計19件)

1. 桑田直明, 藤本大地, 松田康孝, 河村純一, 小林哲郎, 朝岡賢彦、リチウム電池正極材料 LiCoO₂ の交流インピーダンス法による電子伝導とイオン伝導の分離、日本物理学会第67回年次大会、2012年3月24日、兵庫
2. 岩井良樹, 大野大生, 桑田直明, 河村純一、リチウム電池の充放電時に

おける in situ NMR イメージング、第59回固体イオニクス研究会(招待講演)、2012年1月20日、札幌

3. 小林哲郎, 太田慎吾, 野中敬正, 朝岡賢彦, 右京良雄, 松田康孝, 桑田直明, 河村純一、薄膜型全固体電池における LiCoO₂ の電極反応解析、第37回固体イオニクス討論会、2011年12月7日、鳥取
4. 藤本大地, 松田康孝, 桑田直明, 河村純一, 小林哲郎, 朝岡賢彦、正極 LiCoO₂ の交流インピーダンスによる電子伝導とイオン伝導の分離、第37回固体イオニクス討論会、2011年12月7日、鳥取
5. 石川浩紀, 岩井良樹, 桑田直明, 河村純一、⁷Li MAS NMR による LiCoO₂ の比較と局所構造解析、第37回固体イオニクス討論会、2011年12月7日、鳥取
6. 加藤周太郎, 駒形将吾, 桑田直明, 河村純一, 佐藤一永, 水崎純一郎、アコースティック・エミッション法による SnO 負極の劣化検出、第52回電池討論会、2011年10月18日、東京
7. 大川竜徳, 伊勢一樹, 松田康孝, 桑田直明, 河村純一、In-situ 顕微ラマン分光によるリチウム二次電池正極活性物質の劣化研究、第7回固体イオニクスセミナー・第57回固体イオニクス研究会、2011年9月4日、富山
8. 工藤将太, 松田康孝, 桑田直明, 河村純一、5V級正極材料コバルトマンガン酸リチウムを用いた薄膜リチウム二次電池、第7回固体イオニクスセミナー・第57回固体イオニクス研究会、2011年9月4日、富山
9. N. Kuwata, Y. Matsuda, J. Kawamura, O. Kamishima, In Situ Raman Spectroscopy of Thin Film Battery: Structure Change and Phase Boundary Movement of Li_xCoO₂, 18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18)、2011年7月8日、ワルシャワ、ポーランド
10. 藤本大地, 中川敦允, 駒形将吾, 松田康孝, 桑田直明, 神嶋修, 河村純一, 小林哲郎、交流インピーダンス法による LiCoO₂ の電子伝導とイオン伝導の分離、第56回固体イオニクス研究会・第15回超イオン導電体物性研究会、2011年5月20日、奈良
11. Naoaki Kuwata, Thin-film solid state battery: fabrication and in-situ analysis, Indo-Japan Workshop on Solid State Ionic Devices

- (SSID-2011) (招待講演)、2011年3月1日、Nagpur, India
- 1 2. 伊勢一樹, 中川敦允, 松田康孝, 桑田直明, 河村純一, 鶴井隆雄、In-situ 顕微ラマン分光および高分解能 TEM による LiCoO_2 正極薄膜のサイクル劣化研究、第36回固体イオニクス討論会、2010年11月24日、仙台
 - 1 3. Naoaki Kuwata, Thin Film Solid-State Batteries for Micro-Energy Sources Fabricated by PLD、Japan-Spain Strategic Cooperative Program, The 1st Symposium (招待講演)、2010年11月6日、大阪
 - 1 4. Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura、Battery Fabrication: Solid-state and Thin-Film lithium ion batteries、ICMST 2010 Asian Workshop on Solid State Ionics (招待講演)、2010年10月19日、Serpong, Indonesia
 - 1 5. 伊勢一樹, 中川敦允, 松田康孝, 桑田直明, 河村純一, 鶴井隆雄、In-situ 顕微ラマン分光によるリチウム二次電池正極活物質の劣化研究、日本物理学会2010年秋季大会、2010年9月25日、大阪
 - 1 6. 桑田直明、伊勢一樹、松田康孝、河村純一、薄膜リチウム電池の In situ ラマン分光、第14回超イオン導電体物性研究会、2010年5月28日、徳島
 - 1 7. N. Kuwata, Y. Matsuda, J. Kawamura、In-situ Raman spectroscopy of Li_xCoO_2 in Thin-Film Battery: Structural Change and Phase Boundary Movement、12th Asian Conference on Solid State Ionics、2010年5月4日、Wuhan, China

[図書] (計2件)

1. 桑田直明、他、サイエンス&テクノロジー、金村 聖志監修「全固体リチウムイオン二次電池の開発と製造技術」、第6章 第3節 PLD法を用いた正極材料・固体電解質の薄膜化、2012、191-205 ページ
2. 桑田直明、他、シーエムシー出版、辰巳砂 昌弘監修「全固体電池開発の最前線 (Frontiers of Research on All-Solid-State Batteries)」、第17章 全固体薄膜電池と界面構築、2011、153-156 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

研究室ホームページ:
http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kawamura/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑田 直明 (KUWATA NAOAKI)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号: 00396459

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし