

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25248051

研究課題名(和文) 全固体電池創成に向けた基礎研究－空間電荷層構造の解明と制御

研究課題名(英文) Structure analysis and design of space charge layer for development of all-solid-state batteries

研究代表者

菅野 了次 (Kanno, Ryoji)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：90135426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,000,000円

研究成果の概要(和文)：高性能な全固体電池の実現に向けた研究を行い、以下の成果を得た。(1) 電極電解質界面に形成される空間電荷層構造と電池反応の相関を明らかにし、新たな界面観測手法の開拓を行った。(2) 新規な電極、電解質材料を開発した。さらに薄膜合成法を応用した新しい材料創出法を開発した。(3) 高エネルギー型、高出力型の全固体薄膜電池を作製し、その可能性を実証した。

研究成果の概要(英文)：Interfacial analysis in the all-solid-state batteries has been carried out to elucidate relation between structure of space charge layer and electrochemical properties. Novel electrode and solid electrolyte materials were discovered using conventional solid-state reaction and unique thin film synthesis methods. High-energy-density- and high-power-type all-solid-state batteries with stacked film configurations were also fabricated.

研究分野：無機固体化学

キーワード：空間電荷層 全固体電池 エピタキシャル薄膜 電気化学界面 反応解析

### 1. 研究開始当初の背景

安全性に優れ、高容量、高出力の蓄電池が要望されている。社会は電池に5倍の容量と2倍の出力密度を要求し、その達成のため既存システムの改良や、空気電池や硫黄電池など古くから知られている電池系の再認識が進んでいる。しかし、現在の電池は固体電極と液体電解質の組み合わせで、1800年のボルタ電池の発明以来、変化がない。電池はエネルギー貯蔵と変換の機能を併せ持つが、古典的な電池では1つの材料にすべてを負わせるため、2つの機能が発現すべき界面の設計が重要となっている。その機能を細かく制御できれば、貯蔵、変換に最適な材料、形態を当てはめることが可能になる。我々は原子レベルの物質合成手法を利用し、界面の数 nm 領域での精緻な制御を行うプロジェクトを2000年に開始した。国内外の研究の趨勢が既存物質の電池材料への応用進めてゆく中、早くから電極界面の重要性を認識し、界面現象を伝統的な電気化学ではなく、物理化学的手法で直接観察する必要性を唱えてきた。ブラックボックスであったリチウム電池界面を理想化し、界面反応をその場観察する試みを00年から行なってきた。理想電極構築、界面反応解明のための測定系、測定法、プログラムを開発し、07年に固体電極/有機電解液界面での成果を報告した。一連の研究で電極表面の反応を初めて解析可能にし、電極表面の崩壊・再構築過程を見だし、電極表面の動的な構造変化を初めて明らかにした。電極表面10 nm程度の領域では多くのリチウムが吸蔵される現象を見出し、吸蔵量が界面構造により変化することも明らかにした。存在しなかった研究分野を新たな研究手法により創り出したと考える。この成果を踏まえ、さらに界面反応の詳細を検討する必要があること、界面の構造崩壊再構築を制御する電極物質を設計する必要があること、さらにこの手法は積層によって高エネルギー密度・高出力固体デバイスへ発展できると着想に至った。

### 2. 研究の目的

「全固体電池創成に向けた基礎研究-空間電荷層構造の解明と制御」

本研究は、次世代蓄電デバイス開発のための新たなサイエンスを創成することを目的として、以下の項目を中心に研究を進めた。

(1) 電池界面反応解明：蓄電デバイスはエネルギー貯蔵と電気-化学エネルギー変換機能を併せ持つ。エネルギー変換は電気化学界面で行うが、界面反応はブラックボックスである。放射光、中性子散乱法、NMR分光法などの最先端の物理化学的手法により固体界面反応を解明する。

蓄電デバイス(二次電池)の反応の原理を解明する：電極反応時の構造変化の動的挙動を解明する。電池反応の本質であり nm 領域の構造変化と内部構造変化、電荷交換反応、

電子構造などの反応時の動的挙動を解明する。理想界面を用いて初めて明らかになる現象の解明を、固体デバイスを最終目的として固体固体界面について行う。

(2) 新材料創成：界面反応の知見から獲得される空間電荷層制御指針に基づき、電子・イオン導電特性を制御した新材料を見出す。新たな物質系の探索は、未来の蓄電デバイス開発の鍵である。

全固体電池を実現する物質設計、物質探索を行う：電極反応時の界面構造(空間電荷層)変化を制御するための物質設計を行う。原子レベルの組成・構造制御が可能な合成手法をもとに、電極・電解質の反応に最適な組成/構造の傾斜配列を設計する。

(3) 全固体電池の実現：界面制御技術を全固体電池に展開する。高速反応が可能で高エネルギー密度を有する全固体電池の創成を目指す。

未来の蓄電デバイスの方向性を示し、新規なデバイス開発につなげる：高度に界面を組成構造制御した材料の積層により全固体電池を作成する。液体電池の反応性・構造変化に学び、高容量・高出力・安定性・信頼性を高めた未来の蓄電池の原型をめざす。

物質科学(蓄電デバイスを支える材料を開発する際に基礎となる科学)と電気化学(蓄電デバイスの本質である電気化学反応を解明し実用化に向けて反応の最適化のための指針を与える科学)を結びつけ、材料開発と電気化学デバイス開発との橋渡しをするとともに、双方の成果をお互いにフィードバックしてこれまでにない新規なデバイス開発に結びつける。

### 3. 研究の方法

本研究では、(1)リチウム電池界面反応の解明、(2)電極・電解質の新材料創成、(3)高密度・高出力の全固体電池の創成を目指して次の実験を行った。(a)理想二次元電極/固体電解質界面の構築、(b)量子ビームを用いた界面反応のその場観察、(c)TEM観察、NMR測定、熱測定による ex-situ 測定、(d)原子レベルの組成制御による薄膜作成法による空間電荷層構造制御、(e)空間電荷層を制御した電極・固体電解質界面を有する全固体電池の創成。新規な蓄電デバイスを、原子レベルで組成制御する合成手法を用いて構築した。

#### (1) 界面反応解明

電極/固体電解質界面での反応解明を初期の研究の目標として設定し、その成果を界面制御新材料と高性能固体電池創出に展開した。界面で形成される空間電荷層構造の直接観察による界面反応解明の成果は、全固体電池開発の指針となり次世代の電池産業の強化に直接的に寄与する。電池の高エネルギー密度化、安全性、長期にわたる信頼性を担保

する電気自動車用や系統連携用蓄電池の開発を純粋に基礎科学面から支える。

## (2) 新材料創成

界面反応の現象を基に材料設計を行った。電極物質内部から電極界面にかける空間電荷層領域の傾斜構造を制御した。このような物質設計は、電極界面の反応機構を解明することによって初めて設計指針が構築できるものである。原子レベルでの合成、ナノメソ領域の合成に着手した。

## (3) 高密度・高出力の全固体電池の創成

原子レベルで制御された電極/固体電解質界面を有する全固体電池で高速・高安全な固体電池の理想系を構築したのち、サブマイクロメートルヘスケールアップし高エネルギー密度化を計った。

## 4. 研究成果

### (1) 界面反応解明

①  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$  界面の構造解析：固体固体界面形成時の構造変化、および形成した空間電荷層と充放電特性の相関を  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  エピタキシャル電極を用いて調べた。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  固体電解質を電極表面へ数 nm 堆積させると、電極内部から表面までの Mn 価数が均一化されることが分かった(図 1)。空間電荷層の形成に伴い、電極表面領域の Mn 電子状態が変化したと考えられる。また、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を堆積させた電極は、充放電反応の可逆性が向上した。放射光による結晶構造その場観察から、空間電荷層が形成された  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$  電極では結晶構造の安定性と、格子変化の可逆性が大きく向上していることが見出された。

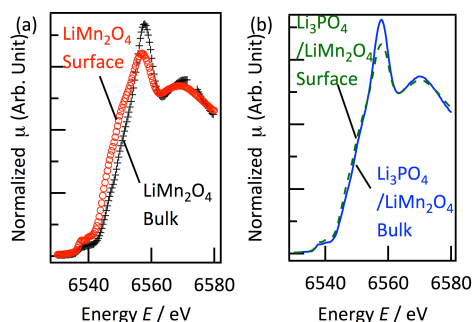


図 1 Mn-K 吸収端の X 線分光測定結果, (a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  電極, (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$  電極.

② 全固体電池の創出と界面構造解析：Li-Mn-O 系エピタキシャル薄膜を正極とした薄膜型固体電池を作製し、充放電に伴う結晶構造変化を調べた。放射光 X 線を用いたその場観察で、高容量を発現する相への相転移メカニズムを調べた結果、固液界面とは異なるメカニズムと充放電プロセスを経て高容量相へ転移することが分かった。固固界面における電極反応機構は本質的に固液界面と異なり、固固界面において、よりサイクル特性に優れた電極構造が形成することを見出し

た。

③ 高分解能 STEM による全固体電池その場観察：薄膜型の全固体電池を作製し、STEM 内での in situ 観察に向けた検討を行った。FIB 加工により作製したナノセルは、正極/固体電解質および、負極/固体電解質界面においてボイドや、剥離のない固体固体界面が形成されており、その場観察が可能な品質の薄膜型電池が合成出来た。

## (2) 新材料創出

① スピネル型 Li-Co-Mn-O 薄膜：パルスレーザー堆積法による薄膜積層法を利用して、新規な電極材料を合成した。スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と層状岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  を単結晶基板上に交互に積層させることで、薄膜全体として  $\text{Li}_{0.92}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{1.35}\text{O}_4$  の組成を有するスピネル型相を得た。X 線回折、高分解能 STEM 測定により、得られた新規相は陽イオン不規則配列を有し、Co, Mn がリチウム位置を部分占有することが分かった(図 2)。新規相は、同一の組成を有するターゲット材から直接合成したスピネル相と比べて、充放電反応の可逆性、負荷特性に優れることが分かった(図 3)。異種材料の積層により準安定層を形成させることで、構造、物性の異なる新規材料の開発が可能であることを見出した。

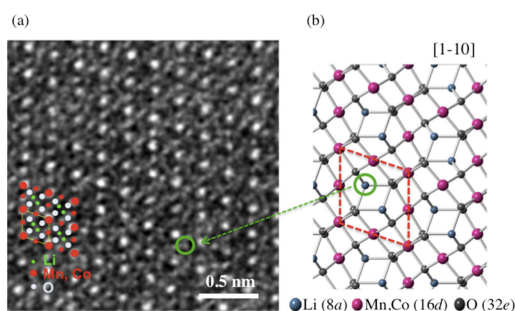


図 2 [1-10] 方向から観察した  $\text{Li}_{0.92}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{1.35}\text{O}_4$  積層薄膜の HAADF 像(a), 立方晶スピネル型の結晶構造模式図(b).

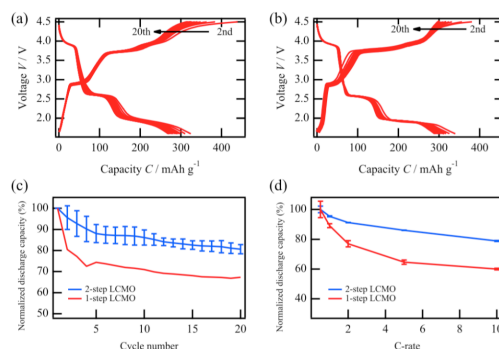


図 3 薄膜積層法(a)および直接合成(b)により作製した  $\text{Li}_{0.92}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{1.35}\text{O}_4$  薄膜電極の充放電曲線. 繰り返し充放電中の放電容量維持率(c)と出力特性の評価結果(d).

②Li-(Ni,Mn,Co)-O 系ブレンド電極：パルスレーザー堆積法の合成時のレーザーエネルギー密度(フルエンス)を制御することで、スピネル型、層状岩塩型構造が共存する、ブレンド電極の創出に成功した。高フルエンス条件においてはスピネル型相が主相となり、低フルエンス条件では層状岩塩型相が主相となることを見出し、緻密な合成条件の制御によって、各相の存在比率を制御した。各相が共存する条件を用いて合成したブレンド電極は、両相の特徴を兼ね備えた電気化学特性を示すことを確認した。単一のターゲット材を用いて結晶構造の異なる相が得られるため、新たな材料探索の手法と相生成領域の拡大手法として期待できる。

③酸化物系固体電解質材料：LaLiO<sub>2</sub>, LiSrB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F (B= Nb<sup>+5</sup>, Ta<sup>+5</sup>), LiMO<sub>2</sub> (M= Sc, Ga) を合成し、そのイオン導電特性を調べた。全ての材料系で、化学量論組成の材料に対して組成制御を行いリチウム欠損や格子間位置への過剰リチウムを導入することでイオン導電率が向上した。特に、LaLiO<sub>2</sub>系材料ではMgを添加したLaLi<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>組成において300°Cで9.22×10<sup>-5</sup> S/cmのイオン導電率を示した(図4)。開発した物質群は耐酸化・還元性に優れた元素のみから構成されており、高電位正極や低電位負極との界面において安定に機能することが期待できる。

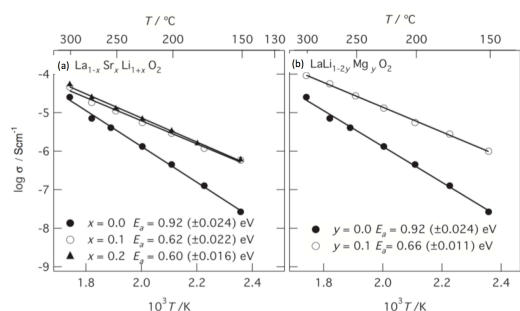


図4 LaLiO<sub>2</sub>系固体電解質のイオン導電率を温度の逆数に対してプロットした図、(a) Sr添加系、(b) Mg添加系。

### (3) 高密度・高出力の全固体電池の創成

①高容量型全固体薄膜電池の創出：高容量正極材料Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>を用いた全固体薄膜電池を作製した。作製した電池は正極重量あたり160 mAh/gの放電容量を示し、一般的な正極材料LiCoO<sub>2</sub> (~135 mAh/g)を超えるエネルギー密度の実現が可能であることを確認した。

②高出力型全固体薄膜電池の創出：薄膜型の全固体電池を作製し、優れた出力特性を示すことを実証した。Li-Ti-O系負極材料のエピタキシャル薄膜、Li-P-O系固体電解質、Li金属を対極とした全固体型の薄膜電池を合成した。得られた電池は優れた出力特性を示し、全固体型電池において高出力型デバイスの構築が可能であることを明らかにした。

空間電荷層の構造解析、制御について大きな進捗があった。また、新規材料探索においては新材料の発見のみでなく、材料探索手法として薄膜合成法の応用に展開できた。さらに、全固体電池の出口として高エネルギー型、高出力型のプロトタイプが出来上がっている。これらの組み合わせ、最適化とスケールアップにより、高性能な全固体電池の創出が期待できる。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8件)

- ① M. Iqbal, K. Suzuki, G. Kobayashi, G. Zhao, M. Hirayama, R. Kanno, Lithium ion conduction in doped LaLiO<sub>2</sub> system, Solid State Ionics, 査読有, Vol. 285, 2016, pp. 33-37.
- ② M. Sakuma, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, Reactions at the electrode/electrolyte interface of all-solid-state lithium batteries incorporating Li-M (M = Sn, Si) alloy electrodes and sulfide-based solid electrolytes, Solid State Ionics, 査読有, Vol. 285, 2016, pp. 101-105.
- ③ J. Lim, S. Lee, K. Suzuki, K. Kim, S. Kim, S. Taminato, M. Hirayama, Y. Oshima, K. Takayanagi, R. Kanno, Synthesis, structure and electrochemical properties of novel Li-Co-Mn-O epitaxial thin-film electrode using layer-by-layer deposition process, J. Power Sources, 査読有, Vol. 279, 2015, pp. 502-509.
- ④ M. Hirayama, Interfacial Reactions of Intercalation Electrodes in Lithium Ion Batteries, Electrochemistry, 査読有, Vol. 83, 2015, pp. 701-706.
- ⑤ M. Abe, K. Suzuki, H. Minamishima, K. Kim, S. Taminato, M. Hirayama, R. Kanno, Control of the Phase Fractions in Layered Rock Salt and Spinel-Type Li-(Mn,Co,Ni)-O Epitaxial Thin Films: a Model Blended Cathode System for Lithium Batteries, 粉体および粉末冶金, 査読有, Vol. 62, 2015, pp. 531-537.
- ⑥ Y. Zheng, M. Hirayama, S. Taminato, S. Lee, Y. Oshima, K. Takayanagi, K. Suzuki, R. Kanno, Reversible lithium intercalation in a lithium-rich layered rocksalt Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> cathode through a Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solid electrolyte, J. Power Sources, 査読有, Vol. 162, 2015, pp. 413-418.
- ⑦ K. Suzuki, M. Hirayama, K. Kim, S. Taminato, K. Tamura, J.-Y. Son, J. Mizuki, R. Kanno, Interfacial Analysis of Surface-Coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Epitaxial Thin Film Electrode for Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 査読有, Vol. 162, 2015, pp. A7083-A7090.
- ⑧ S. Taminato, M. Hirayama, K. Suzuki, K.

Kim, Y. Zheng, K. Tamura, J.i. Mizuki, R. Kanno, Mechanistic studies on lithium intercalation in a lithium-rich layered material using  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  epitaxial film electrodes and in situ surface X-ray analysis, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 2, 2014, pp. 17875-17882.

[学会発表] (計 24 件)

- ① "Lithium-Ion Distribution in Intercalation Electrode/Liquid Electrolyte Interfaces Determined by In Situ Neutron Reflectometry", Masaaki Hirayama, Kota Suzuki, Masao Yonemura, Ryoji Kanno, 2016 MRS Spring Meeting, Phoenix, Arizona, USA, EE6.8.02, 3/31, 2016
- ② "Novel lithium ion conducting oxides based on  $\text{LiScO}_2$ ", Guowei Zhao, Muhammad Iqbal, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM) 2015, Honolulu, Hawaii, ENRG 441, 12/17, 2015
- ③ "リチウムイオン電池の高速充放電中の相変態のオペランド観察", 李 少淵, 大島 義文, 細野 英司, 周 豪慎, 菅野 了次, 高柳 邦夫, 2015 年真空・表面科学合同講演会, つくば国際会議場, 茨城県, 2P48, 12/2, 2015
- ④ "リチウムと固体イオニクス", 菅野了次, 第 41 回固体イオニクス討論会, 北海道大学, PL-1, 11/26, 2015
- ⑤ "NEUTRON SCATTERING FOR BATTERY MATERIALS", Ryoji Kanno, 2nd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, Sydney, Australia, 7/20, 2015
- ⑥ "Analysis of Coating Effects on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Epitaxial Thin Film Electrode", Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, KyungSu Kim, Sou Taminato, Kazuhisa Tamura, J in-Young Son, Jun'ichiro Mizuki, Ryoji Kanno, LiBD2015 (Lithium Battery Discussions) - Electrode Materials, Palais des Congrès, Arcachon (France), P19, 6/24, 2015
- ⑦ "全固体リチウム二次電池の研究開発と蓄電池の放射光利用分析技術", 菅野了次, 第 43 回薄膜・表面物理セミナー (2015)次世代・革新二次電池技術の最前線, 早稲田大学, 東京, 6/8, 2015
- ⑧ "Synthesis, Structure and Ionic Conductivity of Pyrochlore-Structured  $\text{LiSrB}_2\text{O}_6\text{F}$  ( $\text{B} = \text{Nb}^{+5}, \text{Ta}^{+5}$ )", Thanya PHRAEWPHIPAT, Muhammad IQBAL, Kota SUZUKI, Masaaki HIRAYAMA, Ryoji KANNO, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会, 早稲田大学, 東京, 2-24B, 5/27, 2015
- ⑨ "エピタキシャル (La,Li)  $\text{TiO}_3$  薄膜の合成とイオン導電特性", 岡崎翔太郎, 鈴木 耕太, 平山雅章, 菅野了次, 第 53 回セラミック基礎科学討論会, 京都テルサ, 2G15, 1/8, 2015
- ⑩ "ナノ構造と固体イオニクス材料の物質設計", 菅野了次, 平山雅章, 鈴木耕太, 小林玄器, 日本金属学会 2014 年秋期大会, 名古屋大学, 9/26, 2014
- ⑪ "In situ X-ray and Neutron Scattering Studies on Electrode-electrolyte Interface in Lithium Battery", Ryoji Kanno, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, KyungSu Kim, Kazuhisa Tamura, Masao Yonemura, Norifumi Yamada, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne (Switzerland) 9/1, 2014
- ⑫ "Understanding and controlling of electrode/electrolyte interfaces in lithium batteries", Masaaki Hirayama, 7th International Conference on Advanced Lithium Battery for Automobile Applications (ABAA-7), 奈良県新公会堂, 7/31, 2014
- ⑬ "Structural studies on electrode/electrolyte interface for lithium battery by surface X-ray scattering and neutron reflectivity methods", Ryoji Kanno, The 13th Surface X-ray and Neutron Scattering conference (SXNS13), Hamburg (German), I-9, 7/9, 2014
- ⑭ "Li-Co-Mn 系酸化物エピタキシャル薄膜電極の合成と電気化学特性", 林 裁敏, 李 少淵, 鈴木 耕太, 平山 雅章, 大島 義文, 高柳 邦夫, 菅野 了次, 電気化学会第 81 回大会, 関西大学, 2C04, 3/30, 2014
- ⑮ "蓄電池における電極電解質界面の構造評価—その課題と展望", 菅野了次, 共用・計測合同シンポジウム 2014~先端計測の共用化によるイノベーション~プログラム, 物質・材料研究機構 (つくば市) 3/14, 2014
- ⑯ "Orientation Control and Ionic Conductivity of Epitaxial  $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$  Film Solid Electrolyte", Sangryun Kim, Masaaki Hirayama, Sou Taminato, Kyungsu Kim, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, 224th ECS Meeting, San Francisco, CA (USA), A1-0102, 10/29, 2013

[その他]

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菅野 了次 (Kanno, Ryoji)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号 : 90135426

### (2) 研究分担者

川路 均 (Kawaji, Hitoshi)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号 : 10214644

田村 和久 (Tamua, Kazuhisa)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機  
構・原子力科学研究部門・副主任研究員  
研究者番号：10360405

今西 誠之 (Imanisi, Nobuyuki)  
三重大学・工学研究科・教授  
研究者番号：20223331

平山 雅章 (Hirayama, Masaaki)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
准教授  
研究者番号：30531165

鈴木 耕太 (Suzuki, Kota)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
助教  
研究者番号：40708492

園山 範之 (Sonoyama, Noriyuki)  
名古屋工業大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：50272696

米村 雅雄 (Yonemura, Masao)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速  
器研究機構・物質構造科学研究所・特任准  
教授  
研究者番号：60400602