

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410237

研究課題名(和文) イオン濃度分布解析による蓄電デバイス電極/電解質界面現象の解明と材料設計

研究課題名(英文) Ionic distribution analysis at electrode/electrolyte interfaces in energy storage devices

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池の電極と電解質の界面現象をリチウムの挙動に敏感な中性子源で直接観察する手法を構築した。エピタキシャル膜モデル電極と有機電解液との界面におけるイオン濃度分布を中性子反射率法で解析し、インターカレーション電極の表面数10 nm領域では、電池反応初期過程において、組成と構造が不可逆的に変化し、電極の容量、サイクル安定性を決定づけることを明らかにした。さらに、合成条件や表面修飾により電極表面の組成、欠陥を精密に制御することで、界面現象は制御可能であることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：The electrochemical interfaces between intercalation electrodes and organic electrolytes were investigated by in-situ neutron reflectometry using epitaxial-film model electrodes. The depth profile of the scattering length density as determined by neutron reflectometry clarifies the ionic distribution at the interface owing to high sensitivity of lithium ions. A phase transition occurs in the surface 20 nm region of the film electrodes from the top surface, and the reconstructed phase determines electrochemical properties during the subsequent cycles. Using neutron reflectometry, X-ray diffractometry, and X-ray photoelectron spectroscopy in combination, it is found that the surface structures and electrochemical properties can be controlled by surface modification. Direct observation and control of the interfacial structure is an effective way of developing intercalation materials with high capacity, high power, and high stability.

研究分野：固体化学，電気化学

キーワード：電気化学材料 表面散乱 界面反応解析

### 1. 研究開始当初の背景

高性能電池開発の鍵は界面機能開拓であることは共通認識となっているが、様々な素反応、副反応が混在する複雑系であるため十分な理解が得られていない。既存材料の組合せを絨毯爆撃しているのが開発の現状である。電極/電解質界面現象の解明と材料設計を実現するためには、薄膜モデル電極で単純な反応場を構築することが有用である。

我々は、単一の結晶方位を有し、平滑性に優れたヘテロエピタキシャル薄膜で界面を構築し、電極表面構造を最先端の物理化学的手法(X線表面回折、X線反射率、X線表面吸収分光など)で直接観測する手法を開拓してきた。最大の成果は、電池反応中に電極表面20 nmの結晶構造が崩壊・再構築する現象を世界で初めて見いだしたことである。この領域は半導体の科学における空間電荷層に対応し、異相接合によるポテンシャル整合のために界面構造が変化する。この現象はこれまでの蓄電池の科学(電気化学)では重要視されてこなかった。蓄電池電極はイオンも導電に参与する混合導電体であるため、イオンもキャリアとして空間電荷層形成に参与し、特異な電極特性の発現が期待される。

一方、構築したX線界面構造解析はリチウムの挙動に鈍感であり、界面のイオン移動を捉えることが困難である。解決のため、高い透過能とリチウム散乱能を有する中性子に着目した。エピタキシャル薄膜電極に中性子反射率法を適用することで、界面のイオン濃度分布を獲得し、界面現象解明の計測技術と理論基盤を構築できると考え、本研究を立案した。

### 2. 研究の目的

電気化学界面の計測技術と学問的基礎を構築し、サイエンスに立脚したリチウム電池高機能界面設計指針を見出すことを目的として、以下の3課題の達成を目指した。

**【1】中性子反射率法による電極/電解質界面構造の計測手法確立:**ヘテロエピタキシャル薄膜でモデル電極界面を作製、in situ 中性子反射率解析を行い、リチウム脱挿入、空間電荷層形成、電極溶出、表面皮膜形成、電気二重層形成の各界面反応を分離して検出する手法を確立する。

**【2】空間電荷層・電気二重層における現象解析:**混合導電体電極、半導体電極について、それぞれ空間電荷層、電気二重層の形成時、電気化学反応中におけるイオン濃度分布を解析、比較する。混合半導体電極における空間電荷層、電気二重層での反応を解明する。

**【3】空間電荷層・電気二重層と電池性能との相関解明:**様々な初期表面構造を有する混合導電体電極の空間電荷層・電気二重層を解析し、界面構造と電池性能との相関を明らかにする。電極表面に異なる材料を積層させた固固界面を有する混合導電体電極へと展開し、優れた出力、容量、安定性を示す高界面

の出現機構を明らかにし、界面制御に基づく材料開発指針を提示する。

### 3. 研究の方法

本研究では、【1】中性子反射率法による電極/電解質界面構造の計測手法確立、【2】空間電荷層・電気二重層における現象解析、【3】空間電荷層・電気二重層と電池性能との相関解明、を目指して以下の項目を進めた。(i)理想二次元電極/電解質界面の構築、(ii)電極/電解質界面の電気化学特性評価、(iii)中性子線・X線を用いた界面イオン分布のその場観察、(iv)TEM観察によるex-situ 界面観察、(v)空間電荷層・電気二重層の制御と反応解明、(vi)界面現象と電池特性との相関解明。高エネルギー密度、高速、高安全性を実現する蓄電デバイスの界面制御指針を構築する。H25年度は課題【1】の達成を目指して、項目(i)-(iii)を重点的に実施した。H26年度以降は中性子反射率実験データの解析を実施することで、項目(iv)-(vi)を進め、課題【2】【3】について研究を進めた。詳細を以下に示す。

**(i)理想二次元電極/電解質界面の構築:**ヘテロエピタキシャル薄膜電極はパルスレーザ堆積法でNb:SrTiO<sub>3</sub>基板上に合成した。表面皮膜形成、電極溶出がないLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>をモデル電極として検討を開始し、界面での高容量相形成が示唆されているLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>へと電極材料を展開した。膜厚は30-40 nm程度、単一配向、表面粗さ3 nm以下のモデル薄膜電極を形成した。

**(ii)電極/電解質界面の電気化学特性評価:**モデル薄膜電極の充放電特性を評価した。一般的なコイン型電池および中性子反射率実験に用いる自作セルを用いた定電流充放電試験を行った。多結晶ナノ粒子で観測されている電気化学特性の発現を確認することで、モデル系として機能していることを実証した。

**(iii)中性子線・X線を用いた界面イオン分布のその場観察:**中性子実験施設J-PARCのビームラインBL16(SOFIA)においてin situ 中性子反射率解析を実施した。電池作製前、空間電荷層と電気二重層の形成時(電池作製時)、電池反応中の各電位における薄膜電極/電解質界面における反射率を測定し、ソフトウェアを用いた構造モデルの精密化からイオン濃度分布を解析した。リチウム脱挿入、空間電荷層変化、電気二重層変化によるイオン濃度変化を検出した。リチウム拡散に鈍感なX線反射率解析結果と比較検討し、濃度変化したイオン種を特定した。

**(iv)TEM観察によるex-situ 界面観察:**反射率測定前後の試料表面をTEMで観察し、表面皮膜の形成の有無、電極溶出による形態変化を実測することで、解析モデルの妥当性を検証した。

**(v)空間電荷層・電気二重層の制御と界面反応解明:**組成の異なる酸化物を数ナノメートル積層させ、人工的に電極と積層酸化物との界面に空間電荷層を形成させる。電極と電

解質との接触状態を変化させ、界面構造を制御する。積層電極の構造、形態、電気化学特性を評価し、未積層膜との比較を行った。

(vi) 界面現象と電池特性との相関解明：充放電過程における空間電荷層、電気二重層のイオン濃度分布の変化を基に、界面での電気化学特性との相関を調べた。界面の安定性、高容量発現について、その機構を推察した。

#### 4. 研究成果

##### 【1】中性子反射率法による電極/電解質界面構造の計測手法確立：

理想二次元電極/電解質界面の構築：中性子反射率測定に必要となる大面積かつ原子レベルで平滑な電極薄膜をパルスレーザー堆積法で作製した。Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 負極や Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 正極について合成条件を探索した結果、Nb:SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板上に 4 cm<sup>2</sup> 以上の面積を持つ均一なエピタキシャル薄膜の合成を可能にした(図1)。電気化学特性のために集電体が必要な Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 正極においては、集電体層として SrRuO<sub>3</sub> を選択し、ヘテロエピタキシャル積層膜 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub> の合成することで、定量的な電気化学評価が可能なモデル系を構築した。

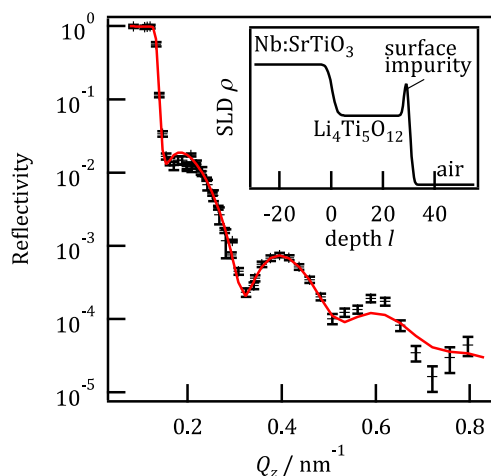


図1 20x20mm 角 Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板上に堆積した Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(111)エピタキシャル膜の中性子反射率解析結果と中性子散乱長密度プロファイル。

電極/電解質界面の電気化学特性評価：Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 負極や Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 正極の充放電特性を中性子反射率実験に用いる自作セルを用いて評価した。多結晶ナノ粒子で観測されている電気化学特性が発現し、モデル系として機能していることを確認した。

中性子線・X線を用いた界面イオン分布のその場観察：J-PARC BL16 (SOFIA)において、作製した中性子反射率実験用セルとポテンショスタットを用いて、電気化学条件下における中性子反射率測定を実施した。中性子入射角、照射面積、積算時間などの条件出しすることで、電池サイクル時の各電位における反射率スペクトルを得た。解析に必要な

る基板や電解液の中性子散乱長密度、セルのバックグラウンドなどを単結晶基板、金属基板のみで構築したセルの中性子反射率データと解析結果から算出することで、目的試料の反射率解析精度を向上させることができた。さらに、中性子線とX線の散乱能の違いを利用し、X線反射率解析との比較で中性子反射率解析モデルの妥当性を検証した。一連の検討から、中性子反射率実験、解析の手順を構築できた。

##### 【2】Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 負極/電解液界面の現象解析と電池性能との相関：

Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> はサイクル安定性の高いリチウム電池負極材料として知られている。近年、出力特性や容量の改善を目的としたナノ粒子開発が進められている。表面積の大きなナノ粒子で電極と電解質との界面現象が電極特性に大きく影響するが、界面現象の詳細は明らかになっていない。本研究では Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> と様々な電解液との界面現象を、中性子反射率法を基に解析し、電池特性との相関を明らかにした。

中性子反射率解析と光電子分光測定から、製膜後の Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 表面は Li, C, O を含む表面皮膜に覆われていた。電極表面で空気中の水分や二酸化炭素と反応することで生じたものと考えられる(図2)。In situ 中性子反射率解析から(図2)、電池作製後、電解液との界面から 10-20 nm 程度の領域で、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 膜の散乱長密度の増加を観測した。この結果は、電気化学反応前に電極表面領域の組成・構造が変化していることを示すものである。形成された表面領域の散乱長密度は、初回放電、充電時に微増し、その後は一定の値を示した。一方、電極バルク領域においては、リチウムイオンの脱挿入に対応する可逆的に散乱長密度が増減した。これより、電極表面付近では電気化学反応初期過程で、不可逆な相転移が進行し、リチウムイオンは形成された表面相を介して電極に脱挿入していることが明らかになった。また、ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC/DEC) 溶媒中よりも propylene carbonate (PC) 溶媒中で、さらに LiPF<sub>6</sub> 濃度が高いほど表面相の顕著に形成される傾向が見られた。表面相の形成は、電解液の溶媒や支持電解質濃度により変化し、表面領域の構造を決定づけることが分かった。

観測された界面現象と電極特性の相関を調べるために、膜厚の異なる Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(111) について充放電特性評価を実施した。1 M LiPF<sub>6</sub>-EC/DEC 電解液中では、膜厚が 50 nm から 10 nm と減少するにつれて、充放電容量が低下した。より顕著な表面相の形成が観測された 1 M LiPF<sub>6</sub>-PC 電解液を用いた場合、より小さな可逆容量を示し、大きな反応過電圧が観測された。従って、電気化学界面で形成した表面相は Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 相よりも電気化学活性に乏しく、リチウムイオン導電性も低いことが分かった。

界面相転移の抑制を目的として、リチウム導電性  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を数 nm 程度  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  膜に積層した。中性子反射率解析の結果、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  積層時に表面構造がわずかに変化するものの、充放電過程においては不可逆な相転移が観測されず、可逆的な充放電反応に寄与することが分かった。以上より、界面における現象が  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極の容量、出力に大きく影響することを明らかにした。

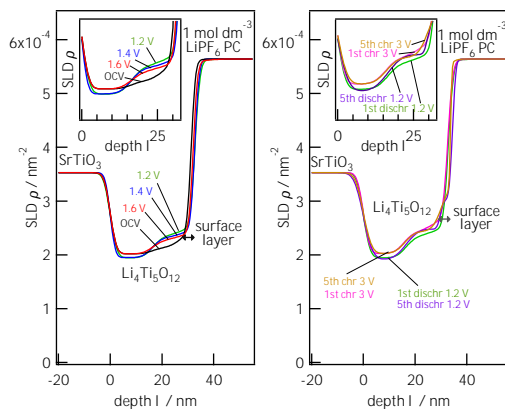


図 2 1 M  $\text{LiPF}_6\text{-PC}$  電解液中における  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111)エピタキシャル膜の in situ 中性子反射率曲線解析で得られた中性子散乱長密度プロファイル。(左：初回放電時、右：初回充電時および 5 サイクル充放電時)

### 【3】 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 正極/電解液界面の現象解析と電池性能との相関：

リチウム過剰岩塩型  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は、ナノサイズ化することで高容量を発現する興味深い正極材料である。他の遷移金属との固溶系においては、初回充放電時の相転移や電荷補償への酸素の関与などが指摘されているが、より単純な  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  での解析は不十分であり、さらに界面における知見はほぼない。本研究では、10-100 nm 程度の膜厚を有する  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (001)エピタキシャル膜モデル電極を作製し、電気化学特性評価と中性子反射率解析から界面領域における電極反応を明らかにした。

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (001)エピタキシャル膜モデル電極は 30 nm 以下の膜厚で急激に容量が増大し、10 nm 膜では 300 mAh/g 以上の極めて高い充放電容量を示した。さらに、50 サイクルまで容量劣化が観測されず、優れたサイクル安定性を発現した。この結果から表面付近で電気化学活性に優れることが示唆されたため、50 nm  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (001)膜で中性子反射率解析を実施し、深さ方向のイオン分布変化を実測した。

中性子反射率解析結果を図 3 に示す。電解液浸漬時に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  表面はわずかな構造変化が観測された。初回充電時において、表面 20 nm 領域で散乱長密度の大きな増加が観測された。X 線回折測定と合わせて、散乱長密度の増加は  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  格子からのリチウム脱離に同定された。さらに、光電子分光測定から、リチウム脱離時の電荷補償は酸素が担って

いることが明らかになった。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  電極表面は電解液と接触することで、酸素が電荷補償に関与できる電子構造に変化したと考えられる。初期充電時に表面に形成された相は、初期放電時に相転移し、別の電気化学活性相に変化する。この活性相が高い充放電容量とサイクル安定性を有するため、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (001)膜電極は優れた電極特性を示すことが分かった。多結晶ナノ粒子で報告されている結果を鑑みて、ナノサイズ試料の結晶性が重要な因子であることを提示した。高結晶性試料では、初期過程に格子酸素が脱離せず、電荷補償に寄与することで、電気化学的に不安定な相への相転移を抑制することが期待される。

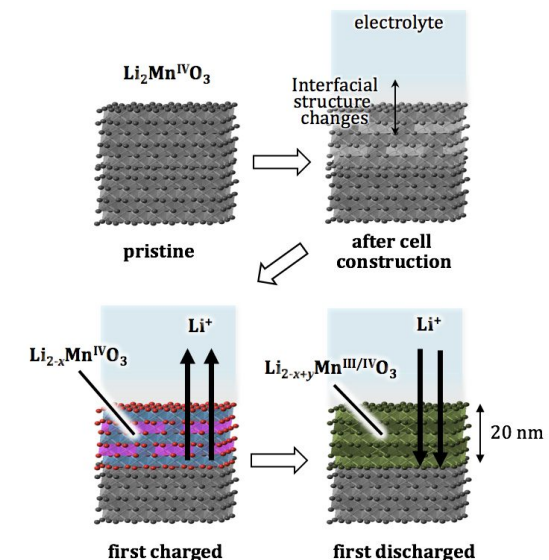


図 3 In situ 中性子反射率曲線解析で明らかにした  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (001)エピタキシャル膜の初期充放電反応機構。

本研究では、主に  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  負極、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  正極を対象として、中性子反射率法を用いたイオン分布解析から電極と電解質界面における現象を解析し、電極特性との相関を明らかにした。電極表面数 10 nm 領域では、電池反応初期過程において、組成と構造が変化し、電極反応を決定づける。ドライビングフォースとしては、異相間の電気化学ポテンシャルの違いを緩和するための空間電荷層・電気二重層の形成にイオン拡散が関与すること、不純物相との化学反応、などが挙げられる。合成条件や表面修飾により電極表面の組成、欠陥を精密に制御することで、電極の高機能化が可能である。以上より、中性子反射率法を用いた固液界面のイオン濃度分布解析により、高容量高安定な電池電極開発の指針を得ることができた。

### 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 2 件)

1. “中性子反射率法を用いたリチウムイオン電池界面の反応解析” 平山雅章, 鈴木 耕太, 菅野了次, 米村雅雄, *Electrochemistry*, 査読有, (in press)
2. “リチウム電池の電極電解質界面の構造研究”, 菅野了次, 平山雅章, 鈴木 耕太, 田村和久, *表面科学*, 査読有, 37,2016, pp.52-59.

〔学会発表〕(計 13 件)

1. “Lithium ion distribution in intercalation electrode/ liquid electrolyte interfaces determined by in situ neutron reflectometry”, M. Hirayama, K. Suzuki, M. Yonemura, and R. Kanno, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit(招待講演), フェニックス(米国) 2016 年 03 月 31 日
2. “薄膜電極を用いた LIB 電極界面反応解析”, 平山雅章, 第 55 回 電気化学セミナー(招待講演), 京都教育文化センター(京都府) 2015 年 11 月 19 日
3. “表面散乱測定を用いた リチウム過剰層状岩塩型 正極の反応解析”, 平山雅章, 田港 聡, 引間 和浩, 鈴木 耕太, 菅野了次, 田村 和久, 孫 珍永, 第 56 回電池討論会, ウィンクあいち(愛知県), 2015 年 11 月 11 日
4. “Lithium intercalation in the surface region of lithium rich layered rocksalt type electrodes”, M. Hirayama, S. Taminato, K. Suzuki, R. Kanno, PACRIM11(招待講演), Jeju(韓国), 2015 年 09 月 02 日
5. “蓄電デバイス界面現象に基づく物質開拓に関する研究”, 平山雅章, 電気化学会第 82 回大会(招待講演), 横浜国立大学(神奈川県), 2015 年 03 月 16 日
6. “中性子散乱による電池材料界面の研究”, 平山雅章, 電池材料研究会(招待講演), エッサム神田ホール (東京都), 2014 年 12 月 04 日
7. “エピタキシャル膜電極を用いたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 負極の表面反応解析”, 平山雅章, 小林剛, 鈴木耕太, 菅野了次, 田村和久, 電気化学会秋季大会, 北海道大学(北海道), 2014 年 09 月 27 日
8. “Understanding and controlling of electrode/electrolyte interfaces in lithium batteries”, M. Hirayama, S. Taminato, K. Suzuki, R. Kanno, M. Yonemura, K. Tamura, 7th International Conference on Advanced Lithium Battery for Automobile Applications (招待講演), 奈良県新公会堂 (奈良県), 2014 年 07 月 31 日
9. “Understanding and controlling of electrode/electrolyte interfaces in lithium batteries”, M. Hirayama, K. Suzuki, K. Kim, S. Taminato, M. Yonemura, N. Yamada, R. Kanno, 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2014), Como (Italy) 2014 年 06 月 12 日
10. “中性子反射率法による電気化学界面の

構造解析(招待講演)”, 平山雅章, 2013 電気化学セミナー4 研究・開発のための電気化学測定, 東京理科大学森戸記念館(東京都), 2013 年 10 月 24 日

11. “中性子反射率法による電極電解質界面におけるイオン分布解析”, 平山雅章, KyungSu Kim, 鈴木耕太, 菅野了次, 山田悟史, 米村雅雄, 第 54 回電池討論会, 2013 年 10 月 07 日, 大阪国際会議場(大阪府)
12. “中性子反射率法によるリチウム電池電極/ 電解質界面構造変化のその場観察”, 平山雅章, Workshop: CROSSroads of Users and J- PARC(招待講演), KEK 東海(茨城県), 2013 年 08 月 20 日
13. “Ionic distribution at intercalation electrode / organic electrolyte interface characterized by in situ neutron reflectometry”, M. Hirayama, M. Yonemura, N. Yamada, R. Kanno, Lithium Battery Discussion, Arcachon(フランス), 2013 年 06 月 18 日

〔その他〕

ホームページ等

東京工業大学 菅野・平山研究室

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

平山 雅章 (Hirayama, Masaaki)

東京工業大学・大学院総合理工学研究所・准教授

研究者番号：30531165