

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790053

研究課題名(和文)原子レベル構造解析に基づいたリチウムイオン電池電極材料の表面・界面理論の構築

研究課題名(英文)Surface and Interface studies of the electrode materials for Li-ion batteries from the basis of the atomic level characterization.

研究代表者

橘田 晃宜(Kitta, Mitsunori)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・主任研究員

研究者番号：90586546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はリチウムイオン電池の電極-電解液界面で起こりうる諸現象を走査プローブ顕微鏡、電子顕微鏡によって調査し、さらに第一原理計算によってその物理化学的な原理を解明することで、電池技術の進展に資することを目的として行われた。原子間力顕微鏡を用いた溶液環境ならびに非水環境下におけるその場観察によって、電池セル内部で起こりうると予想される多様な電極表面の反応を明らかにした。また、反応後の試料の電子顕微鏡観察により、電極材料表面の変質メカニズムを、結晶構造や元素組成変化の観点から明らかにした。また、第一原理計算による表面シミュレーションで、リチウム挿入反応における表面電荷移動の挙動を解明した。

研究成果の概要(英文)：The electrode-electrolyte interface, which is one of the significant interesting theme of Li-ion battery, was focused in this research. It was studied by environmental atomic force microscopy (AFM) in the non-aqueous condition, and several surface reaction was revealed at the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiMn_2O_4 electrode. These surface phenomenon was also investigated by transmission electron microscopy and discussed based on the crystal structure and chemical composition change. Atomic resolution imaging of electrode surface in the liquid condition is one of the challenging for liquid base AFM technology, as well as the battery research. In this research, we clearly acquired atomic scale image of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ surface in aqueous liquid condition, and this is a key result to discuss the solid-liquid interface structure for atomic level. Finally, first principle calculation of $\text{Li-LiTi}_2\text{O}_4(001)$ surface was performed and Li insertion mechanism was discussed with the charge distribution feature.

研究分野：表面科学

キーワード：リチウムイオン電池 電極-電解液界面 環境制御走査プローブ顕微鏡 分析電子顕微鏡 表面反応 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

スマートエネルギー、ゼロエミッション社会の実現に向けて、リチウムイオン電池の性能を向上させるための基礎的な研究は必須である。特に電池の大型化・高出力化において、電極材料/電解液界面現象の理解は必要不可欠である。このような背景の下、リチウムイオン電池における固液界面の学術的研究はこれまでも幾つか報告されてきた。しかしながら、試料の作製や局所領域の観察および分析の困難さから、リチウムイオン電池の表面・界面現象を実空間かつナノスケールで展開した研究例は少ないのが実情であった。

2. 研究の目的

本研究では、表面・界面研究に適したモデル電極試料を作製し、そこに走査プローブ顕微鏡および透過電子顕微鏡などのナノ構造解析手法を適用することで、リチウムイオン電池の電極-電解液界面で起こりうる種々の反応を原子・分子レベルで解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、①原子レベル表面解析が可能なモデル電極試料の作製、②モデル電極試料表面および電解液界面の原子レベル構造解析、③電極表面と電解液分子との相互作用の理論計算、によってその目的の達成を目指した。

まず、解析に適したモデル試料を、開発した新規な試料合成法 (Li-VIG 法) によって作製し、電解液中での表面観察を環境制御型原子間力顕微鏡観によって行った。また、電解液環境下で起こりうる表面反応を透過電子顕微鏡ならびに各種分析手法[電子エネルギー損失分光(EELS)やエネルギー分散型 X 線分光(EDX)]によって調査し、表面反応に伴う結晶構造や化学組成変化などを中心に解析した。また、固液界面の反応性や、リチウムイオン挿入の界面メカニズムを第一原理計算によって調査した。

4. 研究成果

(1) 電極材料表面の溶液中での原子分解能イメージングの達成。

溶液中における電極材料表面の構造を原子レベルで解明することは、電池反応のメカニズムを原子・分子レベルで理解する上で大きなインパクトを有する。先行研究において、負極材料として実用化されているチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) 表面の超高真空走査トンネル顕微鏡による原子分解能観察を行った。今回の研究ではさらに、溶液中での動作が可能な液中周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) によって、チタン酸リチウム表面の原子レベル構造の解明に着手した。当初、リチ

ウムイオン電池で用いられる有機溶媒系電解液 (LiPF_6 in プロピレンカーボネート(PC)) 中での表面観察を行ったが、安定なスキャンが実現できなかった。そこで水溶液中での観察 ($50 \text{ mM LiCl in H}_2\text{O}$) に切り替えて実験を行った結果、図 1(a)で示すような原子像を得ることが出来た。本像には白矢印で示した原子点欠陥が明瞭に確認でき、従って溶液中での電極表面の真の原子像を捉えたものであると考えられた。また原子の輝点の周期性は 0.6 nm 間隔の六回対称を示し、これは図 1(b) で示した超高真空中で観察された表面原子の周期性とよく一致した。以上より、リチウムイオン電池の電極材料において、超高真空中と同様の表面構造が溶液中でも安定に存在しうる可能性が示唆された。このような成果は世界的に見ても前例が無く、今後液中での電極表面の安定性やその後の反応を原子レベルで議論する上での重要な知見となりうると考えられる。尚、本成果は神戸大学理学研究科 大西研究室のご協力の下で得られた。

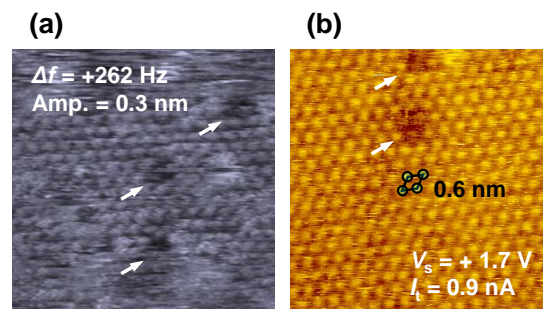


図 1. チタン酸リチウム(111) 表面の原子分解能像。(a) 水溶液中 FM-AFM 像。(b) 超高真空中 STM 像。白矢印は点欠陥を表している。

(2) 有機電解液中におけるチタン酸リチウム表面の自然劣化メカニズムの解明。

電解液中における電極材料表面の安定性は、保存状態での電池の経年劣化耐性を考える上で重要である。特に、チタン酸リチウムは、充放電の安定性に優れていることから、車載用リチウムイオン電池の負極材料として期待されているが、その保存状態における電極表面の安定性に関しては深く議論されていない。

電解液中でのチタン酸リチウム表面の安定性を調査するために、電子顕微鏡を用いた電極表面の構造と組成の分析を行った。まず非水環境下で電解液 ($1\text{M LiPF}_6\text{-PC}$) 中に 2 週間保存した試料の電気化学特性が、保存前のもものと比べて顕著に劣化することを確認した。さらに保存試料の電子顕微鏡観察を行った結果、特異的な表面構造の変化が観察された [図 2(a)]。さらに変化した領域の元素分析を行ったところ、構成元素のリチウムが著しく減少していることが明らかとなった [図 2(b)]。

以上より電解液中での試料表面からのリチウム溶出が電極表面の変質を引き起こすと考えられた。そして、このような変質層が電気化学特性を劣化させる原因になりうることを提案した。電解液中での試料表面からの自発的なリチウム溶出を改善することで、保存時における電池性能の安定性を高めることが可能になると考えられた。尚、本成果は総説 (T. Yuan, et al., *Adv. Energy Mater.* **2017**, 1601625.) でも引用されており、世界的に見ても重要な位置づけであると考えられる。

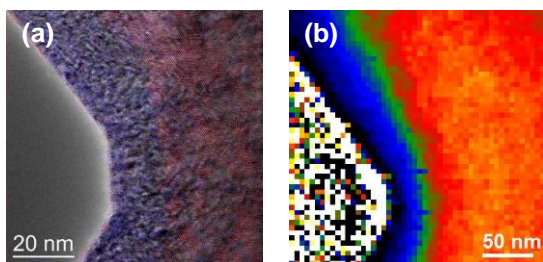


図 2. 電解液中で保存したチタン酸リチウム試料の電子顕微鏡観察。(a) 試料の透過電子顕微鏡像。構造劣化した領域を青色で示している。(b) リチウム濃度分布像。赤と青の領域は夫々相対的なリチウム濃度の高い領域と低い領域を示して

(3) 有機電解液中におけるマンガン酸リチウム表面の結晶溶出メカニズムの解明。

マンガン酸リチウム LiMn_2O_4 はリチウムイオン電池の正極材料として用いられている。その問題点として、電解液中における電極表面からの結晶の溶出が知られている。マンガン酸リチウム正極の電解液中での安定性に関しては、電池試験や表面分光などによって調査されているが、実空間スケールで詳細に検討した例は少ない。そこで、原子スケールで平坦な表面を有する試料を作製し、電池セル内部と同様の非水環境を再現した環境制御原子間力顕微鏡によって、電解液中での結晶表面の溶出メカニズムを議論した。

焼成した後、室温で 4 時間大気暴露した試料と、焼成後速やかに非水環境に導入した試料の 2 種類に対して、電解液中での表面観察を実施した。

図 3(a)(b) はそれぞれ、大気暴露試料と非暴露試料の表面構造の時間変化を示している。大気暴露試料では 1 時間程度の時間範囲内で結晶溶出に伴った表面構造変化が起こり得るのに対して、大気非暴露試料では長時間に渡って、ステップ-テラス構造が維持されることが明らかとなった。これより電池セルを構築する前段での、正極材料の取り扱いによって、電解液中での電極表面の安定性を高度に改善できることが明らかとなった。本成果は、材料特性を最大限に引き出すための電池セルの構築法を考える上で重要な知見につながると考えられた。

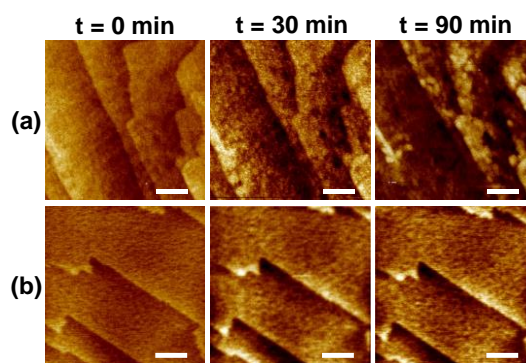


図 3. $\text{LiMn}_2\text{O}_4(111)$ 表面の電解液 (100 mM $\text{LiPF}_6\text{-PC}$) 中での観察結果。(a) 大気暴露試料と (b) 大気非暴露試料。スケールバーはいずれも 200 nm。

(4) チタン酸リチウム負極のナトリウム吸蔵メカニズムの解明。

ナトリウムイオン電池はリチウムイオン電池に比べて資源コストの制約が少ないことから、ポストリチウムイオン電池の候補として提案されている。チタン酸リチウムはナトリウムイオン電池の負極材料として期待されており、特にナトリウム吸蔵相の成長に伴う格子体積変化の緩和メカニズムを解明することが重要であると考えられている。本研究では、透過電子顕微鏡観察に適したチタン酸リチウムの単結晶モデル試料を作製し、ナトリウム吸蔵後の結晶構造解析を行った。

金属ナトリウムを蒸着したチタン酸リチウム単結晶試料の高分解能観察を行った結果、図 4 に示すようにナトリウム吸蔵相とチタン酸リチウム相に明瞭に相分離した二相共存形態を確認することが出来た。さらに相界面に両相の格子定数差に由来した界面不整合層が存在することを明らかにした。本結果は、ナトリウム吸蔵相の生成機構を格子分解能で明らかにした初の成果であり、今後二相界面の緩和メカニズムに焦点を当てた材料設計指針の確立を目指すうえで重要な知見になりうると考えられる。

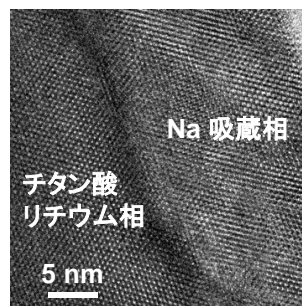


図 4. ナトリウムを吸蔵したチタン酸リチウムの格子分解能電子顕微鏡像。二相の界面に格子の緩和領域が観察できる

(5) 電子線照射による電極材料へのリチウム挿入反応法の確立

電極材料へのリチウムイオンの挿入反応はリチウムイオン電池の充放電だけでなく磁性や超伝導特性など物質の物性を変化させるという点でも重要である。一般的なりチウムイオン挿入反応は電気化学的な手法で行われることが多いが、電極の加工精度や電解液の浸潤などの制約上、ナノメートルの空間分解能で反応を制御することは困難であった。今回の研究では電子線のエネルギーを利用して電極材料へのリチウム挿入反応を局所的に再現することを試みた。

酸化リチウムを被覆したチタン酸リチウム単結晶薄膜に透過電子顕微鏡の走査電子線を照射する実験を行った。図 5(a) には電子線照射領域を含んだリチウム吸蔵相と未吸蔵相の分布図、(b) にはリチウムの濃度分布図を示した。図 5(a)(b) とともに、電子線スキャン領域に限定的に反応が生じていることが確認できた。電子線を用いた反応は電解液を用いたプロセスに比べてクリーンであり、且つナノレベルでの反応制御が容易であるという利点がある。このような手法で電池プロセスと同様の反応結果を再現できることを示した報告は無く、世界的に見ても大変興味深い成果であると考えられる。今後、ナトリウムやカリウムなどの各種アルカリ元素の種々の無機材料への局所ドーピング法として、電子デバイス産業などへ貢献できる可能性があると考えている。

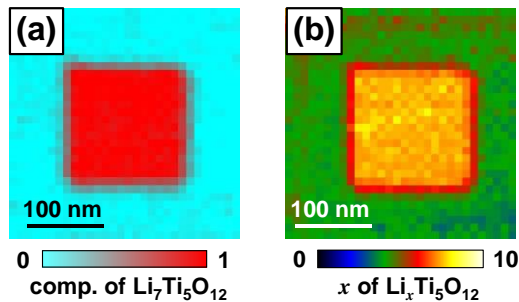


図 5. 電子線照射によるチタン酸リチウムへの局所リチウム挿入の検討。(a) リチウム吸蔵相(赤)と未吸蔵相(青)の分布図。(b) リチウム濃度の分布図。電子線照射領域に限定したリチウム吸蔵反応が生じていることが理解できる。

(6) 電極表面におけるリチウム挿入メカニズムの第一原理計算

リチウムイオン電池の動作過程では、電解液中のリチウムイオンが電極表面に吸着し、バルク内部へと挿入されることで反応が進行する。従って電極材料の結晶表面におけるリチウムの挙動を調査することは、電池反応の基礎的過程を理解する上で重要であるといえ

る。上記のような界面現象に関しては、電解液からのリチウムイオンの脱溶媒和や、電気二重層の生成などのいわゆる固液界面の溶液側の構造化学・物理に基づいた研究が広く展開されている。その一方で、リチウムイオンの吸着による電極材料のバルク側の変化に関してはあまり調査されていない。本研究では反応のモデル界面として、リチウム単原子を吸着させたチタン酸リチウム $\text{LiTi}_2\text{O}_4(001)$ 表面を用い、Li on $\text{LiTi}_2\text{O}_4(001)$ 吸着系における、電荷分配の様相を第一原理計算によって明らかにした。計算コードとして Quantum Materials Simulator (QMAS) を用い、構造緩和計算と電荷密度分布の最適化を行った。図 6(a) には計算に用いたセルと最適化された電荷密度分布の等値面図を示した。計算はセルの上下で化学量論比を満たすように作成した $\text{LiTi}_2\text{O}_4(001)$ 表面スラブに、リチウム原子を対称に吸着させたモデルで行った。図 6(a) より電荷密度が吸着リチウムからバルク結晶側へ広がるように分布する様子が理解できる。さらに電荷密度分布の拡大図 [図 6(b)] からは、吸着リチウムと結合した酸素原子(4n7)を経由して隣接するチタン原子(8o1, 4n2)に電荷が広がる様子が確認できた。一方、4n7 酸素と結合していないチタン原子 (4n3) には電荷の広がりが見られないことが理解できる。従って、吸着リチウムから結晶バルクへの電荷の分配は、リチウム-酸素-チタンの原子間結合のみに局在化することが明らかとなった。以上より、リチウム挿入反応における電荷は、挿入されたリチウム原子の周囲に局在化すると考えられ、従って局所的なりチウム吸蔵相の生成が原子レベルで起こりうると予想された。上記の知見は電池反応におけるバルクの変化をナノスケールで理解する上で重要であると考えられる。今後その他の正極材料や合金系材用における反応メカニズムにおける普遍性を調査することが必要であると考えている。

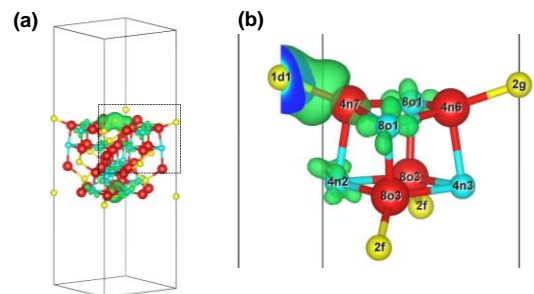


図 6. Li on $\text{LiTi}_2\text{O}_4(001)$ 吸着モデルの第一原理計算結果。(a) 計算に用いたスラブモデル。上下対称に吸着したリチウムからの電荷分布の広がりを緑色の等値面図で示した。(b) 電荷の広がりの拡大図。電荷はすべてのチタン原子に均等に広がるわけではなく、隣接するチタンに局在化する傾向にあることが理解できる。

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 8 件)

1. M. Kitta and M. Kohyama "Nanoscale controlled Li-insertion reaction induced by scanning electron-beam irradiation in a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode material for lithium-ion batteries" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 11581-11587 【査読有り】 DOI: 10.1039/C7CP00185A.

2. M. Kitta, T. Akita and M. Kohyama "Transmission electron microscopy investigation of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Na}_x\text{MnO}_2$ interface as a model study of a Na-ion battery electrode" *AIP Adv.* 6 (2016) 115216 【査読有り】 DOI: 10.1063/1.4968605.

3. M. Kitta, R. Kataoka and M. Kohyama "Study of the interface between Na-rich and Li-rich phases in a Na-inserted spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ crystal for an electrode of a sodium-ion battery" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 19888-19893 【査読有り】 DOI:10.1039/C6CP03379B

4. M. Kitta and M. Kohyama "Stability of the LiMn_2O_4 surface in a LiPF_6 -based non-aqueous electrolyte studied by in-situ atomic force microscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 065801. 【査読有り】 DOI: 10.7567/JJAP.55.065801

5. M. Kitta, K. Kuratani, et. al. "Design of a Sodium-ion Cell with a Carbon-free $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Negative Electrode" *Electrochemistry* 83 (2015) 989-992. 【査読有り】 DOI: 10.5796/electrochemistry.83.989

6. M. Kitta, T. Akita and M. Kohyama "Spontaneous Li-ion Transfer from Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Surfaces: Deterioration at $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Electrolyte Interfaces Stored at Room Temperature" *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1272-A1275 【査読有り】 DOI: 10.1149/2.0741507jes

7. M. Kitta, M. Kohyama and H. Onishi "True atomic-scale imaging of a spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) surface in aqueous solution by frequency-modulation atomic force microscopy" *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 111606 【査読有り】 DOI: 10.1063/1.4896137

8. M. Kitta, T. Akita, et. al. "Li-vapor induction growth of single-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ specimen for transmission electron microscopy" *Surf. Interface Anal.* 46 (2014) 1245-1248 【査読有り】 DOI: 10.1002/sia.5560

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 橋田 晃宜, 『リチウムイオン電池における電極-電解液界面現象の分析電子顕微鏡観察』、日本顕微鏡学会 第 70 回記念大会、2014 年 5 月 11 日、幕張メッセ(千葉県幕張市)

2. Mitsunori Kitta, "Co-terminated structure of the spinel Co_3O_4 (001) surface confirmed by high-resolution annular dark field scanning transmission electron microscopy", 18th International Microscopy Congress (IMC18), 09/10/2014, Prague Congress Centre (Prague, Czech Republic)

3. 橋田 晃宜, 『チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111)表面の液中 FM-AFM 観察』、第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 19 日、北海道大学 札幌キャンパス (北海道札幌市)

4. Mitsunori Kitta, "Imaging of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) surface in aqueous solution by frequency-modulation atomic force microscope", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 11/04/2014, Kunibiki Messe (Matsue, Shimane, Japan)

5. 橋田 晃宜, 『Li-ion 電池電極材料表面の液中 FM-AFM 観察』、第 34 回表面科学会学術講演会、2014 年 11 月 7 日、くにびきメッセ(島根県松江市)

6. 橋田 晃宜, 『リチウムイオン電池電解液中における LiMn_2O_4 (111) 表面構造変化の非水環境 AFM 観察』、第 71 回 日本顕微鏡学会学術講演会、2015 年 05 月 14 日、京都国際会議場 (京都府京都市)

7. Mitsunori Kitta, " Study of the spinel LiMn_2O_4 (111) surface in non-aqueous electrolyte by environmental controlled Atomic Force Microscopy", 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), 12/10/2015, ヒルトンニセコビレッジホテル (北海道虻田郡ニセコ町)

8. 橋田 晃宜, 『ナトリウムを吸蔵したチタン酸リチウムの高分解能電子顕微鏡観察』、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 12 日、愛知県産業労働センター (愛知県名古屋市)

9. Mitsunori Kitta, "Characterization of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Na}_x\text{MnO}_2$ interface by scanning transmission electron microscopy", Atomic Level Characterization 2015 (ALC'15), 10/27/2015, Kunibiki Messe (Matsue, Shimane, Japan)

10. Mitsunori Kitta, "First-principles study of

charge transfer mechanism in the Li-insertion process on a LiTi_2O_4 surface", Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-" (SSSN-Kansai), 01/24/2017, Kyoto International Community House (kokoka), (Kyoto, Japan)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：無機物へのリチウム挿入方法

発明者：橘田 晃宜

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-066343

出願年月日：平成 29 年 3 月 29 日

国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

橘田 晃宜 (KITTA, Mitsunori)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・研究員

研究者番号：90586546

(4)研究協力者

香山 正憲 (KOHYAMA, Masanori)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・首席研究員

田中 真悟 (TANAKA, Shingo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・研究グループ長

深田 千恵 (HUKADA, Chie)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・アシスタント