

平成22年6月2日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18205024
 研究課題名（和文） 新規イオニクスデバイスの開発に向けた基礎研究
 -電気化学界面制御と物質開拓
 研究課題名（英文） Basic research on development of new ionics devices

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

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、新規なイオニクスデバイスの開発を目的として、新規材料開発と新規反応開拓を目指した。全くのブラックボックスである電気化学界面での反応挙動の解明のためにモデル電極を開発し、電気化学界面での反応の詳細が明らかにできるようにしたことが、本研究の大きな成果である。また、最高のイオン導電性を示す固体電解質材料にたいする純理学的な知見は、今後の材料開発の指針を示すものである。

研究成果の概要（英文）：

Analysis techniques at electrochemical interfaces have been developed to design new ionic devices suitable for high power-density battery operation. Interfacial reactions of lithium batteries have been determined by new in situ X-ray surface scattering measurements using epitaxial thin-films electrodes. Furthermore, mechanistic studies for new solid electrolyte with highest lithium conductivity show a guideline for development of new materials for energy devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	29,900,000	8,970,000	38,870,000
2007年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
総計	39,800,000	11,940,000	51,740,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：固体イオニクス，二次電池，固体電池，電気化学界面

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギー変換デバイスは、エネルギー貯蔵や可搬電源として、将来にわたって必要不可欠なデバイスであり、我が国のエネルギー問題の解決のための根幹を成す研究課題である。その中でも化学電池は貯蔵性に優

れた化学エネルギーを高品位な電気エネルギーに変換可能なデバイスとして利用されている。エネルギー変換反応では、電極界面においてイオンが電子を受け取り還元され、電極中に拡散する電荷交換の過程が含まれる。この過程が律速となり、デバイス全体の

特性を制限しており、次世代エネルギー変換デバイス実現へのブレークスルーは界面反応の高速化にある。

2. 研究の目的

本課題申請は、電極反応高速化の実現に向けた基礎研究を推進したものである。電極と電解質界面に新たな電極構造と反応解析手法を導入し、反応に関わる因子を探し出し、それに基づいた次世代デバイスの提案を目指している。以下に、主な検討事項をまとめる。

- (1) エピタキシャルヘテロ接合を利用した固液ならびに固固界面反応機構の検討
- (2) 高速界面反応を実現する新規固体電解質材料の探索

3. 研究の方法

(1) 電極界面の検出手法として、単結晶上に成長させたエピタキシャル薄膜電極を用いた X 線表面散乱測定を開拓し、様々な電極界面挙動を追跡した。この手法の利点を次に挙げる。

① 表面散乱測定（回折、反射率）で表面数 nm からの構造変化をその場測定出来る。測定は大型放射光施設 SPring-8、中性子施設 J-Parc で行える。

② 配向制御した薄膜電極により反応面を規定でき、結晶面による反応の違いを明らかにできる。

③ ドメインサイズ、平滑性により粒界、表面形態の影響を制御出来る。

本研究では、代表的な正極材料である層状岩塩型、スピネル型、オリビン型についてエピタキシャル薄膜電極を作製し、X 線表面散乱測定で界面構造変化を調べた。電池電極界面観察手法として、in situ X 線散乱測定を初めて適用し、電池反応中の固液界面構造変化を明らかにした。

(2) 固体電解質を用いた全固体リチウム電池の可能性を調べるため、(I) 固体電解質の開発、(II) 硫黄電極の開発を行った。(I) 固体電解質の開発では、新規な高イオン導電体を探索するため、高イオン導電体であるチオリシコンの母構造 Li_3PS_4 に着目し、その構造および相変化を明らかにすることを試みた。(II) 硫黄電極の開発では、全固体電池における硫黄正極の課題が、硫黄の高抵抗、および金属との複合化におけるエネルギー密度の減少であるため、硫黄電極の高容量を生かし、硫黄単体で正極特性を可能にする電池構成の開発を試みた。

4. 研究成果

(1-I) 主要な電極材料である層状岩塩型、スピネル型、オリビン型について、パルスレ

ーザー堆積法を用いることで配向制御した二次元界面を有するヘテロエピタキシャル薄膜の作製に成功した。材料によらず作製膜の表面は、大気成分との界面反応で生成した Li を含んだ不純物相で覆われていることを明らかにした。

(1-II) In situ 表面散乱法による界面反応機構解析：層状岩塩型、スピネル構造を有する電極材料の表面反応を表面散乱法で解析し、電極界面は電極内部と異なり、反応中に劇的に結晶構造が変化することを初めて明らかにした。図 1 に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の表面構造変化を示す。電気化学測定からリチウム拡散面が基板に垂直な 110 配向膜は、平行な 003 配向膜よりもインターカレーション活性が高く、結晶面依存性を示した。充放電初期段階ではインターカレーション活性の高い 110 面上でのみ電解液の分解生成物と推察される表面皮膜の形成が観測され、表面粗さが増大した。これら界面反応の挙動はおおむね材料組成にはよらず、層状岩塩型電極表面上における皮膜形成へのインターカレーション反応の関与が明らかになった。充放電中、インターカレーション活性を示した (110) 面では可逆的なバルク構造変化が観測された。一方、表面 006 反射は電解液浸漬時に消失し、電池作製後に強度が回復し、充放電中 3.0-4.2 V の範囲ではほとんど変化しなかった。電極表面は内部とは異なり電解液浸漬時に大きな原子配列の変化が起きることが明らかになった。Li の二次元拡散に関連した異方的な電極反応性を有することを明らかにした。スピネル型でも同様に表面構造は反応初期過程において、再構成することを明らかにした。電極反応の特性改善には再構成後の構造を制御する必要がある。

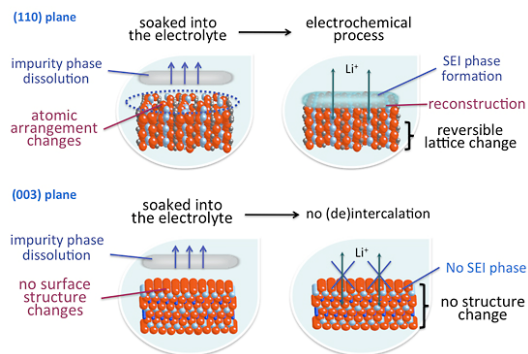
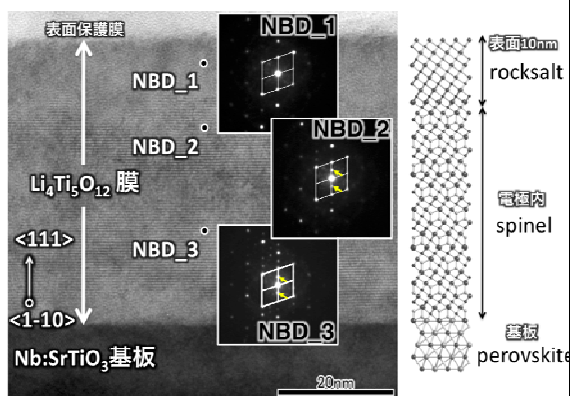


図 1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 電極の表面構造変化と反応の異方性

(1-III) リチウム拡散の粒子サイズ効果：膜厚を 20-100 nm に制御した LiFePO_4 電極の a 軸配向膜を作製し、電気化学特性、構造変化を検討した。オリビン構造中でリチウムは a 軸方向には拡散しにくい、膜厚を 50 nm まで減少させた場合には、可逆的なリチウム

の脱挿入が観測された。このことは、拡散距離や表面効果が電極特性に大きな影響を与えることを示す。電極表面は内部とは異なる挙動を示し、表面での結晶構造や、遷移金属の価数変化が電極材料の安定性に寄与していることが示された。バルク材料では拡散しないとされている方向へのリチウム拡散と、それに伴う電極の結晶性の低下は、ナノ粒子におけるサイクル特性の劣化機構に寄与している可能性が高い。スピネル構造を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜についても、同様に蒸5から50 nmの薄膜を作製し、膜厚変化による電極特性変化を検討した。その結果、①ナノ化により充放電容量が増加すること、②初期放電（リチウム挿入）過程で最表面約10 nm付近にリチウム過剰の岩塩型構造と思われる相が生成されること、を明らかにした（図2）。このことから、ナノ材料では表面構造が重要で表面相が電極全体の安定性、出力特性に大きく影響すると考えられる。



スピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極の充放電後のTEM観察結果。表面10 nm領域では格子が半分の岩塩構造へと転移する。電極特性は再配列後の構造が決めることを裏付ける結果。

図2 充放電後の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111)膜のTEM像

(2-I) 固体電解質の開発：既存デバイスのなかで究極の安全性を有する全固体電池の最適化、固固界面反応機構を検討した。チオリシコン電解質について、電極との間に自己組織化界面により固体・固体接合が形成され、大電流充放電が可能になることを明らかにした。結晶構造に関しては多形材料の合成に成功し、低温相の構造解析に成功した。 Li-P-S 三成分系チオリシコン Li_3PS_4 には、多系が存在することを明らかにした。 α 、 β 、 γ 相の構造を決定し、 PS_4 四面体の連結様式はそれぞれ異なることを示した。 α 相はzig-zag鎖と直さの組み合わせ、 β 相はzig-zag鎖、 γ 相は直鎖であった（図3）。この連結様式の違いが、リチウムイオン導電性と関連することを明らかにした。以上より、これらの結晶構造とリチウムイオンの導電機構との相関を明らかにし、高イオン導電性を示す材料設計指針を見出す基盤を築いた。

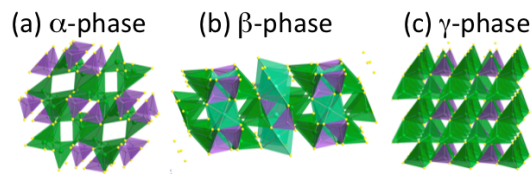


図3. 相関係を明らかにした Li_3PS_4 の結晶相

(2-II) 容量は高いが電気伝導性、耐久性に難のあった硫黄正極を気相法でアセチレンブラック (AB) 上に作製することで、正極界面での接合性を向上させ理論容量動作を初めて実現した。硫黄は化学輸送法によってアセ AB 上に蒸着させ、硫黄/AB 複合体を作製した。硫黄粒子が気相を介することにより細孔内にも析出し、微粒子化した。そのため、作成した硫黄/AB 複合体の電極抵抗は、固相法で混合した複合体よりも一桁近く小さくなった。硫黄の微粒子化と、ABとの複合化による電極構造中の電子伝導性の向上により、単体硫黄が充放電挙動を示したと考えられる。以上より、全固体電池用電極材料の選択の幅を広げ、さらなる高機能化への道筋を示した。

(3) 計画に対する達成度：当初の計画以上に進展させた。導いた知見は、電極最表面構造が電池反応の全体の可逆性や速度を決定する鍵のひとつであることを示しており、より詳細に機構を解析することで次世代電池開発の新しい道筋を切り開くことが期待出来る。さらに並行して遂行した物質探索についても新たな物質系を提案出来た。これらは本申請の狙いそのものである。これまで新たな電極構造と反応解析手法を導入し、固液ならびに固固界面の電気化学挙動を検出、解析を可能とした。今後は、固固のエピタキシャルヘテロ接合界面を作製し、配向、膜厚による、イオン導電性の差を明らかにし、固固界面を積層することにより、新規イオンクスデバイス開発の指針を見出すことが必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 24 件) ※全て査読有

- ① Masaaki Hirayama, Masao Yonemura, Kouta Suzuki, Naoya Torikai, Hillary Smith, Erik Watkinsand, Jarek Majewski, and Ryoji Kanno, "Surface characterization of LiFePO_4 epitaxial thin films by X-ray/neutron reflectometry", *Electrochemistry*, 78, 413-415 (2010).
- ② Kenji Homma, Masao Yonemura, Miki Nagao, Masaaki Hirayama, and Ryoji Kanno, "Crystal Structure of High-Temperature Phase of Lithium Ionic Conductor, Li_3PS_4 ",

J. Phys. Soc. Jpn., 79 Supplement A, 90–93 (2010).

③ Kazuyuki Sakamoto, Masaaki Hirayama, Hiroaki Konishi, Noriyuki Sonoyama, Nicolas Dupré, Dominique Guyomard, Kazuhisa Tamura, Jun' ichiro Mizuki and Ryoji Kanno, "Structural changes in surface and bulk $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ during electrochemical reaction on epitaxial thin-film electrodes characterized by in situ X-ray scattering", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 3815–3823 (2010).

④ Won Il Jung, Miki Nagao, Cédric Pitteloud, Atsuo Yamada and Ryoji Kanno, "Synthesis of Li_xMnO_2 by chemical lithiation in an aqueous media", *Journal of Power Sources*, 195, 3328–3332 (2009).

⑤ Taro Inada, Takeshi Kobayashi, Noriyuki Sonoyama, Atsuo Yamada, Shigeo Kondo, Miki Nagao and Ryoji Kanno, "All solid-state sheet battery using lithium inorganic solid electrolyte, thio-LISICON", *Journal of Power Sources*, 194, 1085–1088 (2009).

⑥ Kazuyuki Sakamoto, Masaaki Hirayama, Noriyuki Sonoyama, Daisuke Mori, Atsuo Yamada, Kazuhisa Tamura, Jun' ichiro Mizuki and Ryoji Kanno, "Surface Structure of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: a New Experimental Technique Using in Situ X-ray Diffraction and Two-Dimensional Epitaxial Film Electrodes", *Chemistry of Materials*, 21, 2632–2640 (2009).

⑦ Won Il Jung, Miki Nagao, Cédric Pitteloud, Keiji Itoh, Atsuo Yamada and Ryoji Kanno, "Chemically oxidized γ - MnO_2 for lithium secondary batteries: structure and intercalation/deintercalation properties", *Journal of Materials Chemistry*, 19, 800–806 (2009).

⑧ Takeshi Kobayashi, Yuki Imade, Daisuke Shishihara, Kenji Homma, Miki Nagao, Ryota Watanabe, Toshiyuki Yokoi, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno and Takashi Tatsumi, "All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte", *Journal of Power Sources*, 182, 621–625 (2008).

⑨ Takeshi Kobayashi, Atsuo Yamada and Ryoji Kanno, "Interfacial reactions at electrode/ electrolyte boundary in all solid-state lithium battery using inorganic solid electrolyte, thio-LISICON", *Electrochimica Acta*, 53, 5045–5050 (2008).

⑩ Won Il Jung, Kazuyuki Sakamoto, Cedric Pitteloud, Noriyuki Sonoyama, Atsuo

Yamada and Ryoji Kanno, "Chemically oxidized manganese dioxides for lithium secondary batteries", *Journal of Power Sources*, 174, 1137–1141 (2007).

⑪ Kazuyuki Sakamoto, Hiroaki Konishi, Noriyuki Sonoyama, Atsuo Yamada, Kazuhisa Tamura, Jun' ichiro Mizuki and Ryoji Kanno, "Mechanistic study on lithium intercalation using a restricted reaction field in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ", *Journal of Power Sources*, 174, 678–682 (2007).

⑫ Masaaki Hirayama, Noriyuki Sonoyama, Takeshi Abe, Machiko Minoura, Masumi Ito, Daisuke Mori, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, Takahito Terashima, Mikio Takano, Kazuhisa Tamura and Jun' ichiro Mizuki, "Characterization of electrode/electrolyte interface for lithium batteries using in situ synchrotron X-ray reflectometry—A new experimental technique for LiCoO_2 model electrode", *Journal of Power Sources*, 168, 493–500 (2007).

⑬ Masaaki Hirayama, Kazuyuki Sakamoto, Tetsuya Hiraide, Daisuke Mori, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, Noriyuki Sonoyama, Kazuhisa Tamura and Jun' ichiro Mizuki, "Characterization of electrode/electrolyte interface using in situ X-ray reflectometry and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ epitaxial film electrode synthesized by pulsed laser deposition method", *Electrochimica Acta*, 53, 871–881 (2007).

⑭ Masaaki Hirayama, Noriyuki Sonoyama, Masumi Ito, Machiko Minoura, Daisuke Mori, Atsuo Yamada, Kazuhisa Tamura, Jun' ichiro Mizuki and Ryoji Kanno, "Characterization of electrode/electrolyte interface with X-ray reflectometry and epitaxial-film LiMn_2O_4 electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 154, A1065–A1072 (2007).

[学会発表] (計 100 件)

① Ryoji Kanno and Masaaki Hirayama, "Interfacial phenomena of lithium battery electrodes studied by in-situ X-ray scattering methods" The 50th battery symposium in Japan, Dec. 2, 2009. Kyoto, Japan.

② Ryoji Kanno, "Interfacial Structure Changes of Intercalation Materials during Electrochemical Process", 2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA), Nov. 26, 2009, Tokyo, Japan.

③ R. Kanno, M. Nagao, Y. Imade, K. Homma, Y. Yamakawa, R. Watanabe, T. Yokoi and T. Tatsumi, "All Solid-state Lithium-sulfur Battery Using Meso-sized Electrode Structure" 216th Meeting of The Electrochemical Society, 717, Oct. 9, 2009, Vienna, Austria.

④ M. Hirayama, T. Toujigamori, K. Suzuki, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, "Structure and electrochemical properties of epitaxial thin film electrodes for lithium batteries", 216th Meeting of The Electrochemical Society, 478, Oct. 7, 2009., Vienna, Austria.

⑤ Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, Kazuyuki Sakamoto, Atsuo Yamada, Noriyuki Sonoyama, Kazuhisa Tamura and Jun'ichiro Mizuki, "Interfacial Structure Changes of Intercalation Electrodes at Electrochemical Reaction" 3rd Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-3), IB-04, Nov. 10, 2008, Seoul, Korea.

⑥ Masaaki Hirayama, Kazuyuki Sakamoto, Takeshi Tojigamori, Kouta Suzuki, Woosuk Cho, Atsuo Yamada, Kazuhisa Tamura, Junichiro Mizuki, Ryoji Kanno, "Surface Structure Changes of Intercalation Cathodes during the Initial Electrochemical Process", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRIME2008), Abs. 601, Oct. 14, 2008, Honolulu, USA.

⑦ Takeshi Kobayashi, Yuki Imade, Miki Nagao, Daisuke Shishihara, Kenji Homma, Ryota Watanabe, Toshiyuki Yokoi, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, Takashi Tatsumi, "All solid-state battery with sulfur electrode and Thio-LISICON electrolyte", International Meeting on Lithium Batteries (IMLB-14), Abs. 455, June 22-28, 2008, Tianjin, China.

⑧ Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, Kazuyuki Sakamoto, Atsuo Yamada, Noriyuki Sonoyama, Kazuhisa Tamura, Junichiro Mizuki, "Surface and bulk structure changes of intercalation electrodes at electrochemical reaction", International Meeting on Lithium Batteries (IMLB-14), Abs. 61, June 22-28, 2008, Tianjin, China.

⑨ Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, Kazuyuki Sakamoto, Daisuke Mori, Atsuo Yamada, Noriyuki Sonoyama, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, "Mechanistic Studies of Intercalation Reactions using Epitaxial Thin-Film Electrodes", 16th

International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), Abs. 195, July 4, 2007, Shanghai, China.

⑩ Takeshi Kobayashi, Daisuke Shishihara, Atsuo Yamada, and R. Kanno, "Structure and Ionic Conductivity of Thio-LISICON, The $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ System", 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), Abs. P332, July 3, 2007., Shanghai, China.

〔図書〕(計1件)

①戒能 俊邦, 菅野 了次, 東京化学同人, 材料科学-基礎と応用, 2008, 348p

〔その他〕

ホームページ

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

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

園山 範之 (SONOYAMA NORIYUKI)

名古屋工業大学・大学院工学部・准教授

研究者番号：50272696

米村 雅雄 (YONEMURA MASAO)

茨城大学・理工学研究科・助教

研究者番号：60400602

田村 和久 (TAMURA KAZUHISA)

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員

研究者番号：10360405

(3) 連携研究者

山田 淳夫 (YAMADA ATSUO)

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：30359690

小林 弘典 (KOBAYASHI HIRONORI)

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：30357016

鳥飼 直也 (TORIKAI NAOYA)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：70300671