

平成 22 年 6 月 4 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550194

研究課題名 (和文) 高速分光法を用いたリチウム電池正極材料エピタキシャル薄膜の電荷交換反応測定

研究課題名 (英文) Charge exchange reaction measurement on the surface of lithium battery cathode epitaxial films using fast spectroscopy.

研究代表者

園山 範之 (SONOYAMA NORIYUKI)

名古屋工業大学 大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50272696

研究成果の概要 (和文) : LiMn_2O_4 のエピタキシャル薄膜を PLD 法を用いてアルミナ単結晶基板 (001) 面、酸化マグネシウム (111) 面上に、また n 型半導体である Nb をドープした SrTiO_3 (111) 面上に蒸着し、エピタキシャル薄膜を得た。

得られた薄膜の電気化学特性よりリチウム電池材料のエピタキシャル薄膜は、基板と強く相互作用して電気化学特性が変化すること、また基板と化学結合を形成しているため、立方晶から正方晶への転移が抑制されることが明らかになった。また、充放電中の吸収測定より LiMn_2O_4 は電子が非局在化しやすく、4V 領域では充放電中に電子の出入りはマンガンの d 軌道ではなく酸素の p 軌道との間で起こっていると考えられるが、3 V 領域では、マンガン 4 価 / 3 価の酸化還元によりリチウムが出入りしていることが明らかになった。

研究成果の概要 (英文) : Epitaxial thin films of LiMn_2O_4 were synthesized on Al_2O_3 (001), MgO (111) and $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ (111) substrates. The (111) plane of LiMn_2O_4 was obtained on the surface of the all substrates. The discharge curves of these films showed single plateau and the voltage of the film on Al_2O_3 (001) substrate was higher than that of the film on conducting STO substrate. These results demonstrate that (i) the discharge voltage depends on the substrate owing to strong interaction between the epitaxial films and the substrates, (ii) the phase transition of LiMn_2O_4 is depressed by the chemical bond between the films and the substrates.

The absorption spectrum for LiMn_2O_4 epitaxial film was hardly changed during charge-discharge cycles

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

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：電気化学、リチウム電池、界面

1. 研究開始当初の背景

持続可能で永続可能（サステナブル）社会を実現するために、次世代のエネルギー変換・貯蔵デバイスの開発が望まれており、リチウム電池はその中心的な役割を果たすことが期待されている。しかしながら、リチウム電池の大型化には1.高電流化、2.高容量化、3.安全性の確保等多くの課題がある。これらを克服し、リチウム電池を新たなエネルギー貯蔵デバイスとして発展させて行くには、未だに詳細が不明であるリチウムのインターカレーション機構を原理的に解明し、得られた知見を基に電池を根本的に改良して行く必要がある。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は、リチウム電池の正極材料へのリチウム（ディ）インターカレーションプロセスにおける反応機構、特に遷移金属元素とリチウムイオンの電子的相互作用を分光法を用いて明らかにすることである。本研究ではその第一歩として、光透過性に優れたリチウム電池正極材料のハイブリッドエピタキシャル薄膜の合成とそれを用いた分光法によるリチウムインターカレーション中の時間分解吸収スペクトルの測定を目標として研究を行う。

界面におけるリチウムのインターカレーションの機構は複雑で不明なことが多い。特にリチウムが挿入される際のリチウムイオンと正極表面間の電子相互作用はほとんど知られていないため、反応機構を研究する上で非常に重要なポイントとなる。電荷移動が起こるならリチウムと酸化還元中心の遷移金属との間で安定な中間体を形成している可能性が高い。実際に電気化学測定結果をもとに、中間体モデルを提案している研究グループもあるが、直接的に検出した例はなく、その電子構造は不明である。本研究では電荷移動反応中間体を他の方法に比べて時間分解能が高く、高感度な分光法を用い、直接的な検出を試みる。

3. 研究の方法

エピタキシャル薄膜用正極材料には配向生の影響を受けにくいLiMn₂O₄を用いた。蒸着過程でのリチウム欠損を防ぐため、20%リチウム過剰なペレットを固相法合成してターゲットとして用いた。薄膜作成には248 nmの波長を持つKrFエキシマーレーザーを光源とするPVD社製PLD3000製膜装置を用いた。製膜条件は、基板温度650°C、酸素圧力3.3 Pa、蒸着距離7.5 cm、レーザー出力200 mJ、発

振周波数10Hzで行った。

WO₃、LiFePO₄薄膜の作成は、Nd:YAGレーザー262 nmを光源とするオザワ科学社製PLDシステムを用い、製膜条件は基板温度650、500°C、蒸着距離7.0 cm、レーザー出力200 mJ、発振周波数10Hz、雰囲気はそれぞれ酸素、アルゴン圧力30 Paで行った。薄膜の同定、配向性の評価は薄膜用XRD（リガクATX-G）を用いて行った。電気化学特性は後述するセルを用い、対極にリチウム金属、電解液に0.1M LiPF₆を含むEC-DEC（3：7）混合液を用いて、ポテンシオスタット（北斗電工HA-501）を用いて測定を行った。ACインピーダンス測定にはインピーダンスメーター

（Solatron1260）を用いた。吸収スペクトル測定には、紫外可視吸光度計（島津UV-2100PC）を用い、シグナル増幅及び周波数応答時間分解測定はデジタルロックインアンプ（スタンフォードリサーチSR810型）を用いて試みた。

4. 研究成果

（1）様々な基板上へのLiMn₂O₄エピタキシャル薄膜の合成

本研究では、まずリチウム脱挿入反応中の吸収スペクトル測定用試料である透明な絶縁体基板上へのLiMn₂O₄エピタキシャル薄膜の合成とその測定システムの構築を行った。また同時にこれらの薄膜とセルを用いて、電気化学特性を測定し、リチウムイオンのインターカレーションを確認した。基板には金多結晶基板、Nbをドーピングしたn型半導体特性を有するSrTiO₃（111）、絶縁体であるAl₂O₃（001）、MgO（111）単結晶基板を用いた。基板の大きさは10×10 mmの角形ものを用いた。SrTiO₃（111）、Al₂O₃（001）基板は使用前に電気炉でアニール処理を行った。

金多結晶基板上に蒸着したLiMn₂O₄薄膜をXRDにより同定を試みたが、LiMn₂O₄特有の反射は認められなかった。後述するように、同一条件で多くの基板上ではLiMn₂O₄エピタキシャル薄膜が得られていることを考慮すると、金多結晶基板上では、LiMn₂O₄のアモルファス薄膜が得られているものと考えられる。

SrTiO₃（STO）、アルミナ基板上では、LiMn₂O₄の111、222、444に帰属される反射が観測され、LiMn₂O₄が111配向していることがわかった。また、in plane測定ではSTO上では基板[01-1]方向にLiMn₂O₄の04-4反射が、アルミナ基板では基板[100]方向にLiMn₂O₄の02-2反射及び04-4反射が観測され、ともにエピタキシャル薄膜が得られていることがわかった。MgO基板上ではout of plane、in plane

とも基板の反射のみしか観測されなかった。これは MgO の格子定数が 2.98 と LiMn_2O_4 の格子定数 5.83 の 1/2 の値に極めて近く、ともに立方晶の最密充填構造を有するため、基板と膜が同じ配向を取ると基板と膜の反射が重なることによって生じたと思われる。同様の現象は ST0(111) 上の $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 膜でも報告されている。ST0(111)、アルミナ(001)、MgO(111) は基本的に同一の酸素原子配列を有しているため、MgO(111) 基板上でも LiMn_2O_4 薄膜は他の基板と同様 111 配向のエピタキシャル薄膜が得られていると判断した。以上の様に、薄膜の吸収スペクトル測定の基本技術である絶縁体基板上への LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜の合成を行うことに成功した。

(2) 金多結晶基板上に成長させた LiMn_2O_4 アモルファス薄膜の電気化学特性

金多結晶基板上に作成した膜の充放電特性においては、 LiMn_2O_4 バルク材料で観測される 4 V 付近での LiMn_2O_4 特有の 2 段階のプラトーが観測された。また、多結晶金基板上では、電流密度を上げていっても容量の低下はほとんど見られなかった。

金多結晶基板上の薄膜のサイクリックボルタモグラムでは、金多結晶基板上で、二つのプラトーに対応する 2 つのピークが 4.0, 4.1 V 付近に観測された。サイクリックボルタモグラムのピークセパレーションについては、多結晶基板上では掃引速度 1.0 mV/sec で各ピークとも 0.02 V であり、5.0 mV/sec で 0.05 V に広がっているが、バルク材料に比べ非常に小さいセパレーションを示し、速い電荷移動反応が起こっていることがわかる。

(3) 絶縁体単結晶基板上に成長させた LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜の電気化学特性

エピタキシャル薄膜の電気化学特性評価には、専用に設計したセルを用いて行った。エピタキシャル膜への電気的コンタクトは、シール材の材質に金板を用いて金を薄膜の縁に物理的に接触させることにより得た。n 型半導体である Nb ドープ ST0 基板については、基板背面に Ga-In 合金を塗ることによりコンタクトを得た。

ST0 基板上では 4 V の放電領域を示さなかった。アルミナ、MgO 基板上の膜ではわずかながら 4V 領域に放電領域が見られたものの、全体に容量は小さかった。この低容量は電気的コンタクトが不十分なためと考え、さらに薄膜表面の縁の部分に直接金を蒸着することにより、コンタクトの改善を試みた。そこで接触を改善したセルを用いて充放電特性を測定したところ、充放電曲線は 4 V 付近に一段の放電領域 (プラトー) を示した。この結果は SrTiO_3 (111) 単結晶基板上のものと同様類似しているが、4 V 領域の容量が大きく改善

された。単結晶基板上に成長した LiMn_2O_4 エピタキシャル膜のサイクリックボルタモグラムでは、Nb ドープ ST0 基板上ではピークを観測することが出来なかったが、アルミナ(001)、MgO(111) 基板上では 4 V 付近かやや低い電位に単一のピークが観測された。これらの結果より、 LiMn_2O_4 エピタキシャル膜は電子相互作用の小さい絶縁体基板上では 4 V 領域で一段階の充放電を示すことが明らかになった。 LiMn_2O_4 の二段階のプラトーは立方晶から他の相への転移に起因すると言われている。エピタキシャル薄膜では LiMn_2O_4 が基板と強固に結合しているため転移が抑制され、その結果一段階の充放電曲線を示したものである。なお、サイクリックボルタモグラムでは、絶縁体基板上で金基板上に比べピークセパレーションが大きくなる傾向が見られる。これは、金属上に成長させた薄膜に比べ絶縁体基板に成長させた膜では電気的コンタクトが十分でないか、あるいはリチウムイオンの膜内での拡散距離が結果的に長くなることに起因すると考えられる。

Al_2O_3 (001) 基板上の膜を用いて、リチウムイオンの (ディ) インターカレーションを確認するためにインピーダンス測定を行った。対照実験として金多結晶電極上に蒸着した LiMn_2O_4 膜についても同様の実験を行った。アルミナ(001) 基板上、及び金多結晶基板上の LiMn_2O_4 薄膜のナイキストプロットでは、両電極とも 3.8-3.9 V 付近より円弧を示し始め、電圧の上昇と共に円弧は小さくなった。両電極で共通した傾向が見られたことから、 Al_2O_3 (001) 基板の様な絶縁体上の膜でもリチウムイオンの (ディ) インターカレーションは起こっていることを確認することが出来た。

これらの結果より、エピタキシャル薄膜の電気化学特性は、基板との電子的マッチングに大きく影響を受けることが明らかになった。絶縁体を基板に用いた場合、エピタキシャル薄膜と部分的な電気接触しか取ることが出来ないため、電流特性が悪化する恐れもある。本研究で用いた系ではリチウムイオンの脱挿入が起こっていることを確認することが出来たので、リチウムの脱挿入反応時の吸収スペクトルを測定するための試料を合成することに成功したと言える。

(4) PLD 法で合成した LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜の充放電中の吸収スペクトル測定

これまで述べてきた様に、基板/電極界面の電子的相互作用は、薄膜電池の動作電圧等の物性に影響を及ぼすと考えられる。そのためエピタキシャル薄膜電池を機能させるためには基板と正極材料のマッチングを考慮する必要がある。一方、正極/電解液界面においてはイオンの脱挿入を伴った電荷移動が生じるが、その機構は複雑で詳細な機構は知られていない。中でも電荷交換反応機構に

については直接的に調べる方法が少ないため、電気化学測定を基にしたいくつかのモデルが存在するがそれ以上の研究は進展していない。そのモデルの中には電荷交換反応中間体がりチウムイオンと相互作用し、インターカレーション反応を促進するとするものもある。実際に、レドックス反応がりチウムの挿入脱離反応のドライビングフォースの一つである以上電荷移動反応中間体が反応に関与する可能性は十分にあり、その機構を解明し、電極設計にフィードバックすることで電極反応を原理的に高速化することが出来る可能性がある。そこで本研究では他の測定法に比べて時間分解能に優れ、中間体の観測に有効な吸収スペクトル測定を用いて、充放電中の吸収スペクトル測定を行うためのシステム構築を試みた。

吸収スペクトル測定は独自に設計したセルを用いて行った。

本研究で構築した測定システムが問題なく機能するかどうかを確認するため、イオンのインターカレーションにより可逆な色変化を示すことで知られる WO_3 をアルミナ基板上に蒸着した膜を用いてリチウムの脱挿入時の吸収測定を行った。放電中の WO_3 薄膜の吸収スペクトルは、放電に伴い6価のタンゲステンに由来する吸収が減少し、変わって5価に由来する吸収帯が立ち上がった。この吸収変化は充電により可逆な変化を示した。以上の結果より、本研究で構築したシステムを用いて、薄膜へのリチウム脱挿入反応中の吸収スペクトルを観測可能なことが確認できた。

アルミナ基板上的 LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜単体の吸収スペクトルでは、530 nm、660 nm にマンガンの d - d 遷移に帰属されるピークが、また 500 nm 付近からバンド端吸収に帰属される吸収の立ち上がりが観測される。

LiMn_2O_4 薄膜の充放電中の吸収スペクトルでは、 LiMn_2O_4 薄膜は、 WO_3 薄膜で見られた様な可逆な変化を示さなかった。紫外領域に、充放電に対して不可逆な吸収強度の増加が観測されたが、これは電解液の分解に起因するものであった。充放電中の吸収スペクトルにほとんど変化が見られなかったことは、 LiMn_2O_4 でリチウムの脱挿入中の酸化還元反応にマンガンの d 電子が関与していないことを示している。この結果は過去に内本らが、様々なリチウム含有量の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.1-2.2$) の XANES の測定結果と一致しており、 WO_3 と異なり LiMn_2O_4 では酸化還元は、マンガンの d 軌道への電子の出入りではなく、主に酸素原子の $2p$ 軌道へのホール導入により行われているため、可視吸収スペクトルに大きな変化が見られなかったものと考えられる。

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 12 件)

1. Sonoyama N, Iwase K, Takatsuka H, Matsumura T, Imanishi N, Takeda Y, Kanno R: Electrochemistry of LiMn_2O_4 epitaxial films deposited on various single crystal substrates. *Journal of Power Sources* 2009, 189(1):561-565. 査読あり
2. Sakamoto K, Hirayama M, Sonoyama N, Mori D, Yamada A, Tamura K, Mizuki Ji, Kanno R: 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* 2009, 21(13):2632-2640. 査読あり
3. Inada T, Kobayashi T, Sonoyama N, Yamada A, Kondo S, Nagao M, Kanno R: All solid-state sheet battery using lithium inorganic solid electrolyte, thio-LISICON. *Journal of Power Sources* 2009, 194(2):1085-1088. 査読あり
4. Hirayama M, Sonoyama N, Yamada A, Kanno R: Structural investigation of Eu^{2+} emissions from alkaline earth zirconium phosphate. *Journal of Solid State Chemistry* 2009, 182(4):730-735. 査読あり
5. Sonoyama N, Kawamura K, Yamada A, Kanno R: Electrochemical luminescence of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_4\cdot\text{Er}^{3+}$ electrodes. *Journal of Luminescence* 2008, 128(10):1679-1683. 査読あり
6. Matsumura T, Imanishi N, Hirano A, Sonoyama N, Takeda Y: Electrochemical performances for preferred oriented PLD thin-film electrodes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiFePO_4 and LiMn_2O_4 . *Solid State Ionics* 2008, 179(35-36):2011-2015. 査読あり
7. Hirayama M, Sonoyama N, Yamada A, Kanno R: Relationship between structural characteristics and photoluminescent properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($M=\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$) pyrochlores. *Journal of Luminescence* 2008, 128(11):1819-1825. 査読あり
8. Sakamoto K, Konishi H, Sonoyama N, Yamada A, Tamura K, Mizuki Ji, Kanno R: 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* 2007, 174(2):678-682. 査読あり
9. Jung WI, Sakamoto K, Pitteloud C, Sonoyama N, Yamada A, Kanno R: Chemically oxidized manganese dioxides for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources* 2007, 174(2):1137-1141. 査読あり

10. Hirayama M, Sonoyama N, Ito M, Minoura M, Mori D, Yamada A, Tamura K, Mizuki Ji, Kanno R: Characterization of electrode/electrolyte interface with X-ray reflectometry and epitaxial-film LiMn_2O_4 electrode. *Journal of the Electrochemical Society* 2007, 154(11):A1065-A1072. 査読あり
11. Hirayama M, Sonoyama N, Abe T, Minoura M, Ito M, Mori D, Yamada A, Kanno R, Terashima T, Takano M *et al*: 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* 2007, 168(2):493-500. 査読あり
12. Hirayama M, Sakamoto K, Hiraide T, Mori D, Yamada A, Kanno R, Sonoyama N, Tamura K, Mizuki Ji: 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* 2007, 53(2):871-881. 査読あり

[学会発表] (計 5 件)

1. Sonoyama N: Substrate Dependence of Electrochemical Property of LiMn_2O_4 Thin Films Synthesized by PLD Method, International Conference on Solid State Ionics, 2009年6月29日, カナダ、トロント.
2. 岩瀬康資, 様々な基板上への LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜の合成及び電気化学特性の基板依存性, 第34回固体イオニクス討論会, 2008年12月3日, 東京.
3. 岩瀬康資, 様々な基板上への LiMn_2O_4 エピタキシャル薄膜の合成と電気化学特性評価, 第39回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2008年11月8日, 名古屋.
4. Sonoyama N: Electrochemical Property of LiMn_2O_4 Thin Films Synthesized by PLD Method on Various Substrates, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Meeting, 2008年10月15日, ホノルル、ハワイ.
5. Sonoyama N: Electrochemistry of LiMn_2O_4 epitaxial films deposited on various single crystal substrates, International Meeting of Lithium Batteries, 2008年6月24日, 中国、天津.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

園山 範之 (SONOYAMA NORIYUKI) 名古屋工業大学、大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50272696

(2) 研究分担者

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

(3) 連携研究者

なし