

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：14101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15658

研究課題名（和文）固体電解質/電極界面の構築によるリチウム二次電池高容量正極反応の制御

研究課題名（英文）Control of High Capacity Cathode Reaction of Lithium Secondary Batteries by Construction of Solid Electrolyte/Electrode Interface

研究代表者

田港 聡 (Taminato, Sou)

三重大学・工学研究科・助教

研究者番号：60771201

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）：本研究では、固体界面を利用して複数当量のLi⁺を可逆的に脱挿入させるリチウム二次電池正極反応を見出すため、モデル積層膜合成により固体電解質とLi₅FeO₄との固体界面を構築して正極反応を検討した。パルスレーザー堆積法で、Li/Fe比が5.3である薄膜正極の作製に成功した。Li₃P₀4を積層した薄膜電極の充放電特性は、積層無しと比べて、初回充放電反応におけるクーロン効率が向上した。Li₃P₀4の積層による固体界面の構築で、高容量正極活物質の脱挿入反応の可逆性が向上することを見出した。固体界面の形成により、電解液・正極界面の電池系とは充放電反応機構が変化したことが示唆される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Li₅FeO₄は、初回充電時に従来正極の4倍以上の高容量を示すが、充電時のLi脱離以外に反応性の高い有機電解液との副反応で不可逆な酸素脱離が進行して分解するため、放電時に容量が取り出せない点が課題であった。本検討により、Li₃P₀4の積層による固体界面の構築で、高容量正極反応の可逆性が向上することを見出した。正極材料の高容量化に向けた材料探索や反応機構の制御指針を得ることに貢献し、リチウム二次電池の高エネルギー密度化に繋がると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We investigate the electrochemical performance of Li₅FeO₄ with solid electrolyte by using thin-film electrode. The charge-discharge characteristics of the Li₃P₀4 layered thin-film electrode showed improved coulombic efficiency in the first cycle compared to the unstacked electrode. The reversibility of the high-capacity cathode reaction is improved by constructing a solid interface with Li₃P₀4 solid electrolyte.

研究分野：無機固体化学

キーワード：リチウム二次電池正極材料 固体電解質 薄膜電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蓄電池の中でエネルギー密度の高いリチウム二次電池は、電気自動車の主電源として用いられながら、更なる高エネルギー密度化が求められている。しかし、ガソリン自動車並みの航続距離を持つためには、重さ、体積は維持しながら数倍以上容量を高める必要があり、本質的な解決のためには電極材料の開発が必要である。現状では、1 当量以下の脱挿入反応である正極容量は負極の黒鉛の半分にも至らないため、高エネルギー密度化を実現するには、先ず正極材料の検討が必須となる。

逆蛍石型構造を有する Li_5FeO_4 正極は初回充電時に 4 当量の Li が脱離して従来正極の 4 倍以上の高容量を示すため、使用できればエネルギー密度の飛躍的な向上が期待できる。しかし、充電時の Li 脱離以外に反応性の高い有機電解液との副反応で不可逆な酸素脱離が進行して正極自身が分解するため、放電時に容量が取り出せない点が課題である。これまでの代表者の成果を含めたいくつかの研究から、合成時の電極表面構造や化学結合、また電池反応中における表面構造変化、密度変化、界面相の形成など界面領域でのイオン輸送に関わる問題が、安定性や容量など電極材料の特性を決定づける大きな要因として認識されている。

これまでに代表者は、初回サイクルで電解液界面において不可逆反応が進行するためサイクル安定性が低い電極材料について、全固体薄膜固体電池(固体電解質・電極界面)を構築することで高いサイクル安定性を示すことを初めて見出した。 Li_5FeO_4 は、電極反応や高容量正極材料としての可能性が明らかにされ、元素置換による研究が精力的に行われている。しかし、固体電解質を接合して電極特性を評価する界面制御の検討例は無く、固体界面における反応性は明らかでない。そこで代表者は、本成果を基に高容量正極である Li_5FeO_4 について、不可逆反応が抑制され、放電時も可逆的に Li を挿入できる正極反応を取り出せないかと本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、電解液との副反応による酸素脱離の抑制や、Li 脱挿入に安定な化学結合、界面相の形成など、界面を制御する観点から、電位窓が広く、化学的安定性の高い固体電解質と固体界面を構築して複数当量の Li^+ を可逆的に脱挿入させることを目指した。電位窓が広く、化学的に安定な酸化物固体電解質 Li_3PO_4 と Li_5FeO_4 から成る積層膜電極をパルスレーザー堆積法(PLD法)で作製し、モデル固体電解質・電極界面を構築して電気化学特性を評価した。 Li_5FeO_4 の単層膜電極と電気化学特性を比較することで、固体電解質の積層により不可逆反応が抑制され、放電時も可逆的に Li を挿入できる正極反応を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

PLD 法による Li_5FeO_4 薄膜作製用のターゲットは固相法により合成した。 Li_2O 、 FeOOH を原料として、所定のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合した。混合後の粉末を錠剤型に成型して、Ar 気流中において 700°C で焼成した。また PLD 法は、化学組成の転写性が良く、平滑なモデル薄膜を作製する際に用いる手法の一つであるが、Li 原子の質量が軽いことや高温で逃散能が高いこと等の理由より、作製した薄膜中で Li 量のロスが見られる。そこで、薄膜合成時における Li のロスを補うために、ターゲット自身の Li 量を増加させることを試みた。 Li_3PO_4 のターゲットについては、市販の γ 型 Li_3PO_4 粉末を錠剤型に成型して 1000°C で焼結して作製した。

PLD 法を用いて SrTiO_3 、または多結晶 Au、Cu 基板上に Li_5FeO_4 、 Li_3PO_4 単層膜を合成した。レーザー源には YAG レーザー(Nd:YAG)を使用した。Ar 雰囲気 0.3 Pa 下において、 Li_5FeO_4 は 500°C 、 Li_3PO_4 は室温下で合成した。薄膜の組成に強く影響するターゲット中の Li 組成を変えることで単相合成を目指した。合成後に X 線回折(XRD)や X 線光電子分光(XPS)測定、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)から、薄膜の構造、組成を明らかにした。 Li_5FeO_4 薄膜を金基板上に合成した後、室温で Li_3PO_4 固体電解質膜を堆積して $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 積層膜電極を合成した。合成した薄膜電極を作用極、対極を Li 金属、電解液には 1 mol dm^{-3} LiPF_6 を支持塩とした EC/DEC(5:5)を用いてコイン型電池を作製し、カットオフ電圧を $1\text{--}4.7\text{ V}$ とした定電流充放電試験から合成した薄膜電極の電気化学特性を評価した。

4. 研究成果

(1) Li_5FeO_4 膜の作製と組成・構造評価

700°C で合成した Li_5FeO_4 ターゲット試料について、XRD 測定から相同定を行った。合成試料とデータベース上のデータを比較したところ、低温相の Li_5FeO_4 とピーク位置が一致していることを確認した。続いて、ターゲット中の Li 量を 20、40、60、80 mol% と過剰にして合成した。XRD 測定から相同定を行ったところ、低温相の Li_5FeO_4 の生成を確認した。また Li_5FeO_4 に由来するピークの他に Li_2O のピークを観測し、第二相として Li_2O が存在することが分かった。ターゲット中の Li 量を増加させて合成すると、 Li_2O に由来する回折ピーク強度が増加した。このことから、過剰にした Li は Li_2O として存在することが分かった。また Li 組成を過剰にして合成することで、ターゲット中の Li 量が増加していることが明らかになった。

Li_5FeO_4 薄膜の合成は、既報の LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 薄膜などリチウム含有遷移金属酸化物の PLD 条件を参考にした。Li 組成が 20 mol% のターゲットを用いて合成した薄膜について電子顕微鏡観察を行った。薄膜が堆積した部分には明確なコントラストの差は確認されず、固体電解質の積

層によるモデル固体界面構築のために、十分な平滑性を有する薄膜であることを明らかにした。続いて、合成した薄膜の Li/Fe 組成を検討した。表 1 に異なる Li 過剰量のターゲットを使用して作製した薄膜の ICP-MS 測定結果を示す。Li 量が 20 mol% 過剰のターゲットを用いて合成した薄膜の Li/Fe 比は、3.9 で目的とする Li/Fe = 5 より Li が欠損した薄膜であることが分かった。ターゲット Li 過剰量が 40, 60, 80 mol% と増加するにつれて、Li/Fe 比は 5.3, 5.7, 6.3 と増加することが分かった。PLD 合成用のターゲットに過剰 Li を導入することにより、薄膜中の化学組成を制御することが出来た。また Li 量を 40 mol% 過剰にして合成したターゲットを使用することで、目的とする Li/Fe = 5 に近い組成を有する薄膜を合成することに成功した。

表 1 異なる Li 過剰量のターゲットを使用して作製した薄膜の Li/Fe 組成比。

ターゲット中の仕込み過剰 Li 量 (%)	Li/Fe 比
20	3.9
40	5.3
60	5.7
80	6.3

図 1 に Li 量を 40 mol% 過剰にして合成したターゲットを使用し、SrTiO₃ 基板上に作製した薄膜の XRD 図形を示す。SrTiO₃ 基板に由来する回折ピーク以外に、17°, 19°, 34°, 39° 付近に薄膜に由来するピークを観測した。ターゲットの回折図形と照らし合わせると、Li₅FeO₄ の 111, 020, 222, 040 反射とおおよそ一致することが分かった。Li₅FeO₄ 相の生成が示唆されることから、Li₅FeO₄ 相を主に含む薄膜を合成することに成功した。

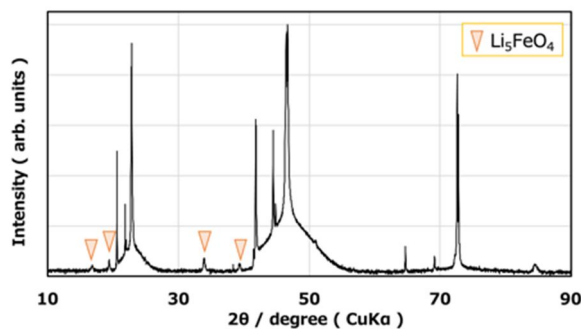


図 1 SrTiO₃基板上に作製した Li₅FeO₄薄膜の XRD 図形。

(2) Li₃PO₄膜の作製と組成、膜厚評価

1000 °C で焼結した Li₃PO₄ について、XRD 測定から相同定を行った。ターゲット試料とデータベース上のデータを比較したところ、ピーク位置が一致していることを確認した。

作製した Li₃PO₄ 固体電解質薄膜の膜厚、および化学組成を XPS から評価した。図 2 に多結晶 Cu 基板上に作製した Li₃PO₄ 薄膜に対する XPS 測定結果を示す。図 2a から c には、Li 1s, P 2p, O 1s 内殻スペクトルを示した。Li 1s スペクトルは 55 eV, P 2p のスペクトルは 133 eV, O 1s のスペクトルは 530 eV 付近に観測されたことから、Cu 基板上に Li-P-O の化合物が形成していることが確認できた。図 2d には Li₃PO₄ 薄膜/Cu 基板の深さ方向について、Li 1s, P 2p, O 1s, Cu 2p スペクトルのピーク面積から見積もった Li, P, O, Cu の元素濃度比を示す。Li/P の比がおおよそ 3 となっていることから、Li₃PO₄ が化学量論的に製膜されていることが示唆される。また、Cu 2p 内殻スペクトルに着目すると、20 min 付近から元素濃度比が増加した。深さ方向を調べるスパッタリングのレートが 1.5 nm/min であることを考慮すると、Li₃PO₄ 薄膜の厚みはおおよそ 30 nm であることが分かった。以上の検討から、30 nm 程度の Li₃PO₄ 固体電解質薄膜を作製することに成功した。

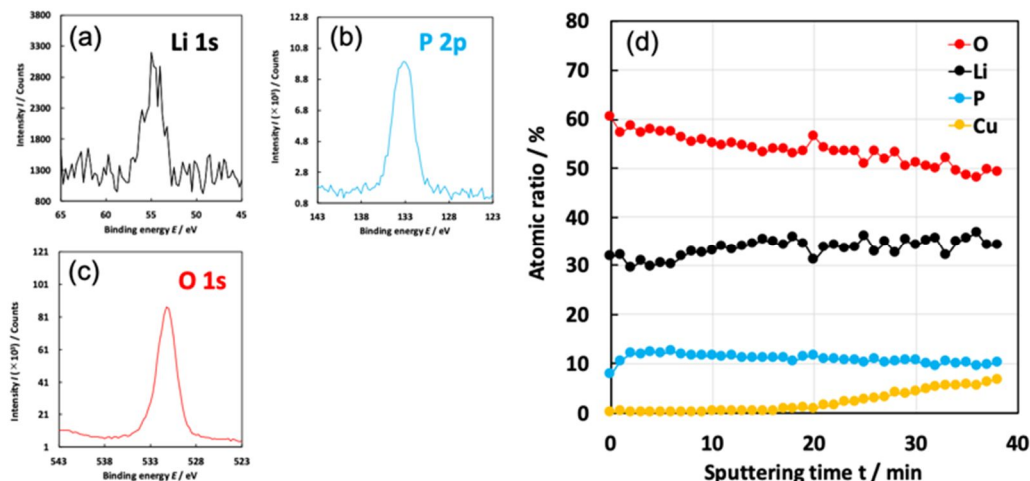


図 2 Cu 基板上に作製した Li₃PO₄ 薄膜に対する XPS 測定結果。(a) Li 1s 内殻スペクトル, (b) P 2p 内殻スペクトル, (c) O 1s 内殻スペクトル, (d) Li₃PO₄ 薄膜/Cu 基板の深さ方向における Li, P, O, Cu の元素濃度比。

(3) Li_5FeO_4 薄膜, $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 薄膜の電気化学特性

図3に作製した Li_5FeO_4 薄膜, Li_3PO_4 固体電解質を積層した $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 薄膜電極の定電流充放電曲線を示す. Li_5FeO_4 薄膜電極について, 初回充電時に 3.5 V 付近に電位平坦部を示すことを確認した. 初回充電後の放電過程では曲線の形状が変化し, スロープ形状の曲線を示した. 初回充放電時におけるクーロン効率は, 試験試料の平均で 60%であった. 2 サイクル目以降は, 徐々に充放電容量が低下することが分かった. 既報の有機電解中における反応機構解析結果より, 電解液との副反応や酸素脱離で活物質が分解していることが考えられる. 一方, Li_3PO_4 固体電解質を積層した $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 薄膜電極も同様に, 初回充電時に 3.5 V 付近に電位平坦部を示し, その後の放電過程ではスロープ形状の曲線を示した. Li_3PO_4 を積層することで, 初回充放電反応時の充電容量が低下し, クーロン効率が増加した. クーロン効率は, 試験試料の平均で 66%であった. 以上の検討から, リン酸塩系固体電解質の積層による固体界面の構築で, Li_5FeO_4 薄膜電極のリチウム脱挿入反応の可逆性が向上することを見出した. 固体電解質との界面が形成されたことで, 有機電解液を用いた電池系とは充放電反応機構が変化したことが示唆される. 一方で, 固体電解質を積層しても不可逆容量が大幅に改善されなかった. Li_3PO_4 薄膜の形態や膜厚を変更して検討する必要があると考えられる.

本検討において, 逆蛍石型構造を有する高容量正極について, 化学的・電気化学的に安定な固体電解質と固体界面を形成することで, 高容量正極反応の可逆特性が向上する可能性を見出した. 得られた知見は蓄電池の高エネルギー密度化に有用な情報で有り, 今後の性能向上の指針となる.

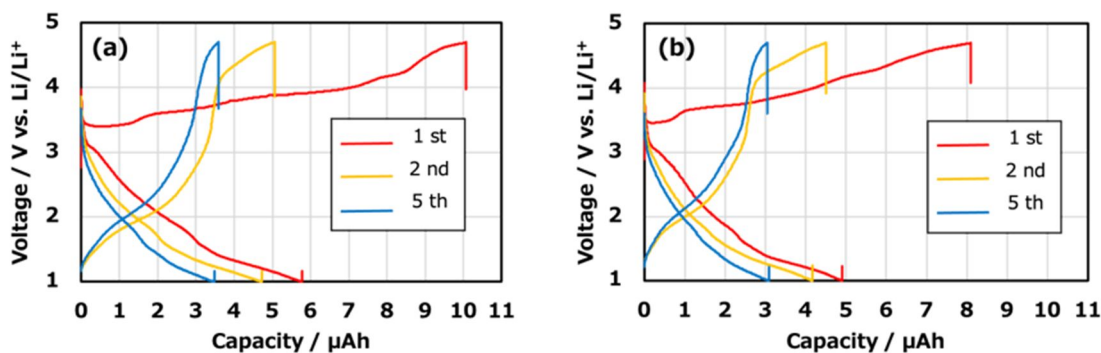


図3 (a) Li_5FeO_4 薄膜, (b) Li_3PO_4 固体電解質を積層した $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 薄膜電極の定電流充放電曲線.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------