

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760023

研究課題名（和文） 固・液電極界面における電気化学反応機構解明の基礎研究

研究課題名（英文） Fundamental study of reaction mechanisms in solid-liquid electrode surfaces

研究代表者

米村 雅雄（YONEMURA MASAO）

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任准教授

研究者番号：60400602

研究成果の概要（和文）：電気化学反応中の固・液界面を中性子反射率測定により観測する技術を開発した。界面の構造を明らかにするために、*in situ* 測定用の電気化学反応に対応した中性子反射率電気化学セルを設計した。そのセルを用いて、実際の電極試料を用いて界面の構造変化を観測した。その結果、電気化学反応に対応した変化が反射率プロファイルに現れ、電極内部のリチウム量の変化であると結論できる結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：The *in situ* observation techniques of the solid-liquid surface during electrochemical reactions were developed. To understand the interface structure, the *in situ* neutron reflectivity cells with electrochemical reactions were designed. And interface structures changes of the actual electrode were observed. The changes of reflectivity profile were determined and those changes were consistent with the changes of the amount of lithium ions in the electrodes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：固体化学、電気化学、中性子散乱

科研費の分科・細目：工学、応用物理学・工学基礎

キーワード：反射率、中性子、界面

1. 研究開始当初の背景

(1) 社会的背景

昨今、脱炭素社会の流れが大きくなり、自動車など内燃機関による動力は電気駆動へと移行しようとしており、ハイブリッド自動車の販売は驚異的な販売を続けている。しかし量産型としては、電気自動車（EV）ではなく、ハイブリッド自動車（HEV）に留まっているのは電池の性能に問題があるからである。電池の歴史は、高容量、高出力化、そし

て軽量化という方針に従い、ニッカド、ニッケル水素、そしてリチウム二次電池と変化してきた。このような電池システムの変化は人々に大きなインパクトを与え、生活様式を一変させてきたが、まだ不満が残っており、さらに飛躍的な性能向上が望まれている。

(2) 次世代電池の現状

二次電池は、容量、出力、コスト、安全性、可搬性のいずれの面にも課題がある。これまでに最高のエネルギー密度を達成したリチ

ウム二次電池では、現在の構成で容量増加を進めるには安全性の課題があり、社会の要求に応えるのは難しい。一方で Li イオン二次電池が華々しく登場して大成功を取めたことで、すでに「成熟した技術」であると世間に認識されているが、実際には全く未成熟な技術である。現在の電池の限界は、単に Li イオンシステムの限界にすぎず、これを越えるシステムデザインとそれを支える材料が次世代のエネルギーデバイスの根幹をなすものとなる。本研究は、20年後を視野に入れた実現可能な新エネルギーデバイスは二次電池であり、安全性から現在の固液系から全固体電池へ移行すると考えている。

可搬電源である高エネルギー密度電池の重要性はさらに増している。電極と電解液界面のイオン移動やそれに伴う電荷交換反応を高速化することで、高出力化を達成できるはずである。さらに副産物として、界面の改質により繰り返し充電に対する耐久性も向上することが期待できる。

界面でのイオンと電子の電荷交換反応の詳細が理想界面で明らかになるだけでも意義は大きい。それ以上に実用面でのインパクトがある。安全性に優れた高出力電池の開発は、電気自動車用として熱望されている。実用化に至れば、内燃機関で動作している自動

車産業は一変し、人々の生活にも大きな恩恵をもたらす。それは、持続可能で永続可能（サステナブル）な社会を実現に向けての大きな一方となるはずである。

さらに界面反応の分析手段が確立することで、次世代の全固体電池へと応用することができる。固体電池は高温にも耐えられるため、半導体集積基板上へ生産ライン上で搭載も可能である。こういった利点を用いた電源を回路に内蔵した全く新しいデバイスへの応用が期待でき、人々の生活を一変させる技術となる。

2. 研究の目的

エレクトロケミカルデバイスではイオン導電体と電解質等の異なる物質間に発生する界面を介して物質が移動する。この界面での物質の移動というのは、これまで理論的には電気二重相というモデルで理解されてきた。しかし、界面での移動している物質の存在形態やその反応は未だに明らかにはされていない。本研究において、イオン導電体と電解液という固液界面で起こるイオン移動や電荷交換などの電気化学反応を明白にし、固液というヘテロ界面での物質移動に関するプロセスを解明するための測定技術を構築する。これによりヘテロ界面でのイオン拡散の高速化に向けた基礎的な理解が得られると期待される。さらにリチウム二次電池でボトルネックとなっているヘテロ界面を想定して、界面での物質移動現象を解明することを目的としている。その手法として、界面の構造情報が得られる反射率測定技術を採用した。その光源として軽元素の構造情報が得られ、物質透過性が高く、その場 (in situ) 測定に適した中性子線を利用することで、動作中の Li イオンが関係する現象を観測できると考えられる。本研究は、その基礎研究として測定セル開発し、電気化学反応に対応した界面構造情報を得ることを目的とする最初 1 ステップである。

3. 研究の方法

その場中性子反射率測定をするために、平滑度の高い試料調整法から検討した。20x20mm の基板上に平滑な薄膜の成膜手法を開発することから始めた。PLD 法 (図 2) を用いて、基板温度、基板の結晶方位、基板と試料間の距離などをパラメータに、エピタキシャル膜の成長を制御した。

さらにその基板を利用して、その場測定用の中性子反射率用セルの開発を行った。電気化学反応を阻害せずに、中性子反射率測定を同時に行えるよう設計を行った。電解液には非水溶媒を用いるため、気密性を十分に保ちながら、中性子を透過させる構造が必要であった。

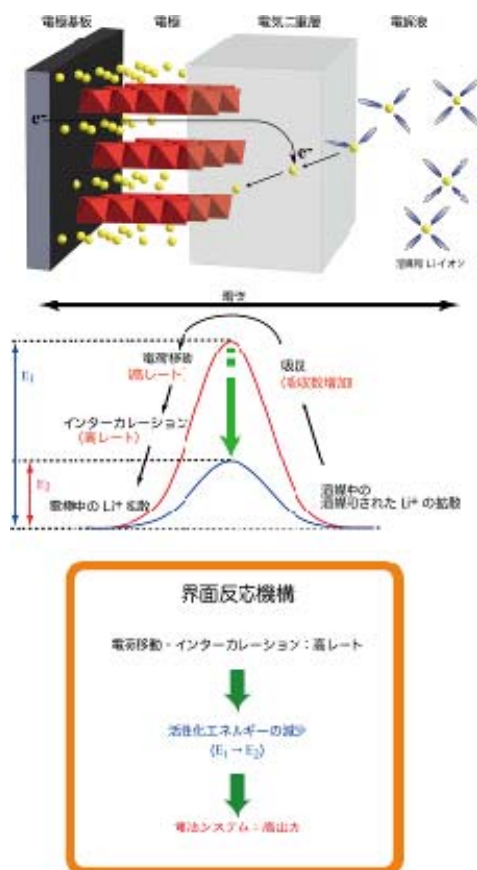


図 1 電極界面研究について

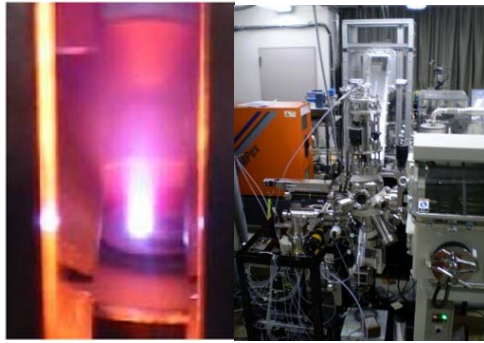


図2 PLD装置とプローブ

J-PARC およびロスアラモス研究所(米国)で中性子反射率測定を実施、電気化学反応中の構造変化を観測した。

4. 研究成果

その場測定用 in situ 反射率測定用セルの設計、および制作を行った。電解液の注入方法や、電極へのコンタクトのとり方などを考慮した。その結果、図3のようにその場中性子反射率測定用セルを制作した。

試作セルにて電気化学測定を実施した。セル校正として、薄膜電極と対極に Li 金属、電解液に LiPF₆/1M EC/DEC を用いた。定電流印加に対して、電気量に対応して電位が変化し、電気化学反応が進行することを確認した。気密性を確保するための O リングが機能することも確認した。

このセルを用いてロスアラモス国立研究所での中性子反射率測定を行った。資料には、導電性基板 SrTiO₃(111) (STO) に LiFePO₄ エピタキシャル薄膜電極を用いて実験した。電位を OCV(3.1V)→4.2V→3.2V と変化させて、それぞれの反射率を図4のようにセットアップし測定した。

その結果を図5に示す。4.2V と 3.2V の反射率プロファイルが大きく異なり、電位の近い OCV と 3.1V はほぼ同じプロファイルを示した。4.2V と 3.1V の違いは、薄膜電極内の Li イオン濃度が異なり、4.2V の方が Li イオン



図3 反射率測定用セル試作



図4 中性子反射率測定風景

濃度が低下する。一方中性子散乱において、Li は負の散乱断面積を示すため、Li イオン濃度が下がることで、rho は上昇する。基板内でのプロファイル変化が Li イオン濃度の違いとして、観測できていることが明らかになった。さらに、電解液と基板の界面近傍で、Li イオン濃度が変化していることも観測できた。しかし、表面粗さの変化という可能性もあり、さらに測定例と他の分析方法を併用する必要がある。

実際に実験をした際に、(1)セル組立が非常に難しいこと、(2)注入した電解液に空泡ができた場合に、その除去方法が難しいことが明らかになったため、それらの点を改良する必要があった。そのため図6のセルを改良セルとして制作した。

図6のセルを用いて、SrTiO₃(111) (STO) に Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) エピタキシャル薄膜を PLD 法により成膜し、表面を Li₃PO₄ (LPO) で修飾した電極でセルを組み立てた。電解液にはエチレンカーボネート (EC) とポリエチレンカーボネート (PC) を 1:1 に混合し、電解質として LiClO₄ を 1mol/l を溶かした。

LTO のみで構成した界面を測定し、電解液側に濃度勾配を検出した。電荷液側に形成される構造の詳細を調べるため、固体電解質である LPO で修飾した LTO を測定した。電極と

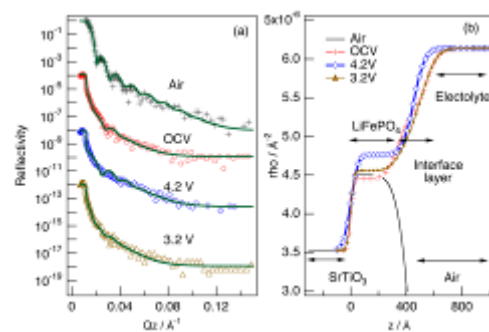


図5 中性子反射率測定結果

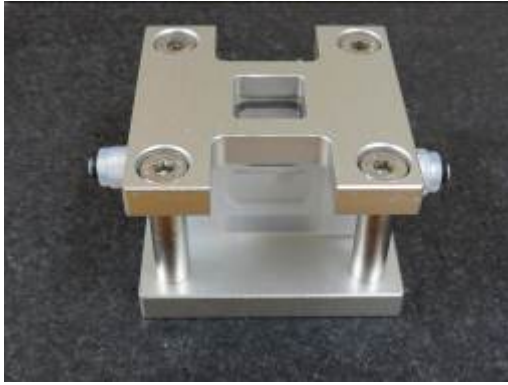


図6 in-situ 中性子反射率測定用セル

電解液の相互作用で電解液側の構成が形成されると仮定すると、LPO 修飾は電荷液側の構造に影響を及ぼすはずである。

初期充放電過程での反射率曲線を図7として示す。図に示すように、解析には十分な反射率曲線が得られた。まだ解析は、十分に進んでいない。LTO の散乱長密度が $3.8E-6$ と $Li_4Ti_5O_{12}$ の $2.1E-6$ から大幅に大きい値を示した。修飾なしの LTP では、 $2.2E-6$ であったことから、表面修飾した LPO が LTO バルクの特性にも影響を及ぼしている可能性がある。電荷液側の構造を解析するために、今後、X線反射率測定などの他の測定手法で得られている結果と合わせたモデル構築を行い、今後解析を進める予定である。

これらの結果から、このセルを用いることで、界面の変化が観測できることを実証できた。今後、様々な物質を測定し、構造変化と物質移動の関係を明らかにできることを期待できる目的を達成することができた。

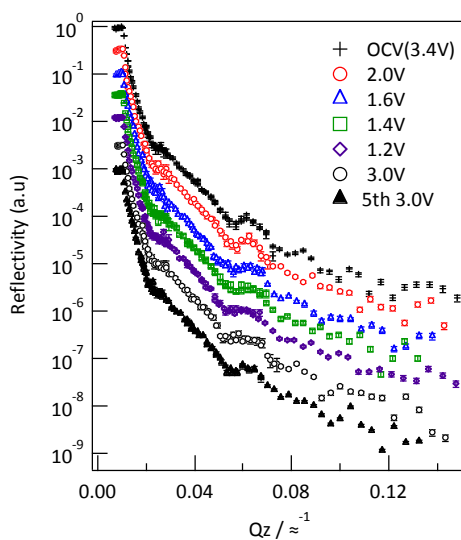


図7 中性子反射率測定結果(LTO)

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1件)

- ① M. Hirayama, M. Yonemura and R. Kanno, et. al. "Surface characterization of $LiFePO_4$ epitaxial thin films by X-ray/neutron reflectometry"、Electrochemistry、査読有、78、2010、413-415

[学会発表] (計3件)

- ① "中性子反射率法によるリチウム電池電極界面構造変化のその場観察", 平山雅章, 鈴木耕太, Kim Kyung Su, 田港 総, 南嶋博映, 菅野了次, 山田悟史, 米村雅雄, 電気化学会第79回大会, 1C36, 2012/3/29.
- ② "in situ 中性子反射率法によるリチウムインターカレーション界面構造解析", 平山雅章, KIM KyungSu, 鈴木耕太, 田港聡, 粉生守, 菅野了次, 米村雅雄, 山田悟史, 第36回固体イオニクス討論会, 3A-06, 2010, 11/26.
- ③ "Neutron scattering for lithium battery materials from bulk to interfacial structures", R. Kanno, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Kamiyama and N. Torikai, Neutrons for Global Energy Solutions(NGES), Bonn, 2010, 9/28.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米村 雅雄 (YONEMURA MASAO)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任准教授

研究者番号：60400602

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし