

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750237
 研究課題名（和文） リチウム電池電極表面の反応機構解析と機能開拓
 研究課題名（英文） Surface structures analysis and function control for lithium battery reaction
 研究代表者
 平山 雅章 (Hirayama Masaaki)
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・講師
 研究者番号：30531165

研究成果の概要（和文）：

リチウム電池の機能向上の鍵である電極/電解質界面について、ヘテロエピタキシャル薄膜電極と in situ 表面散乱測定を用いた構造変化の直接観測により界面反応機構を解析した。その結果、表面構造は電池特性に大きな影響を与えること、表面構造を表面修飾で制御することで、電池特性を改善しうることを実験的に実証することができた。以上より、表面構造の直接観測と制御により高機能電極材料開発が可能であると結論づけられる。

研究成果の概要（英文）：

Interfacial reactions of lithium batteries have been determined by in situ X-ray surface scattering measurements using epitaxial thin-films electrodes. The interfacial structures determine the power density and the stability of lithium-excess layered material electrodes. Surface modification by Li_3PO_4 solid electrolyte improved the stability of the electrode structure upon battery operations. Mechanical and technical development of surface structures is of considerable importance for improving the power characteristics and cyclability of new-generation batteries.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：イオン交換体・伝導体・二次電池

1. 研究開始当初の背景

二次電池はエネルギー貯蔵と変換の機能を併せ持ち、電気化学反応の開始点である電極/電解質界面の設計が機能向上に重要である。しかし、界面には様々な素過程が存在し、電池特性に寄与する因子の理解が遅れている。申請者は、単一な結晶方位を有し、平滑性に優れたエピタキシャル薄膜モデル電極で界面反応を単純化したうえで、量子ビームで電池反応中における電極表面構造変化を直接観測する手法を構築し、電池反応中に表面構造は再構成され、電極溶出・皮膜形成に

大きく影響することを初めて明らかにした。従来の手法では捉えられない反応過程の電極表面構造変化は、電池特性を左右する可能性が高く、表面構造制御に立脚した新しい材料探索が電池開発の閉塞感を打破するブレークスルーになると考えた。

2. 研究の目的

高出力・長寿命を発現させる表面構造を明らかにするためには、(i)検討対象を様々な材料・表面構造へ広げること、(ii)詳細な表面反応解析を可能にする深さ分解や時分割法へ

展開すること、が必要である。本研究は、これらを推し進め、表面構造が電池特性に与える影響を系統的に整理することで、表面制御による新規電極材料開発への橋渡しを担うものである。表面構造を制御した電池電極を作製・反応解析し、電池反応に適した表面構造を明らかにすることを目的として、以下の課題について検討した。

課題 1) 表面構造を制御したモデル電極作製

反応結晶面、表面形態・構造を制御したエピタキシャル薄膜モデル電極のパルスレーザー堆積 (PLD) 合成条件を明らかにする。

課題 2) 表面構造の直接観察手法構築

X線侵入深さを制御した表面回折法で表面構造変化の深さ分解し、また電圧印加時の構造変化を時分割する手法を開拓する。電池反応中の電極表面の動的過程を明らかにする。

課題 3) 表面構造と電極特性との相関解明

課題 1, 2) で得られるモデル電極の表面構造変化と電気化学特性の相関を考察し、優れた出力、容量、安定性を示す電極表面構造を明らかにし、材料開発の新たな指針を提示する。

3. 研究の方法

課題 1) 表面構造を制御したモデル電極作製

PLD法では基板の組成、構造、結晶面で堆積される薄膜の構造、方位を制御することができる。この手法を用いて、Li過剰層状岩塩型 Li_2RuO_3 、スピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ について、異なる反応面、表面形態・構造を有する薄膜の作製条件を探索した。表面構造については、組成の異なる材料を表面に数nm修飾することで制御した。これは2相間の電気化学ポテンシャル差の緩和により、点欠陥(固溶体)や刃状欠陥を導入することを狙ったものである。得られた薄膜の表面構造はX線回折、X線反射率、AFM測定により決定し、高品質の薄膜モデル電極であることを確認した。

課題 2) 表面構造の直接観察手法構築

表面回折法で電池反応中の表面構造変化を深さ分解し、さらに時分割できる手法として、X線表面散乱法を選択した。測定は大型放射光施設 SPring-8 の強力な X線源を用いた。深さ分解は X線入射角の入射角を変えることで侵入深さを制御することで、材料最表面から内部に渡る構造を検出することができる。時分割測定はある回折ピークに絞って、時間による強度変化を追跡することで動的な表面構造変化を検出し、イオン拡散のダイナミクスを定量的に評価した。

課題 3) 表面構造と電極特性との相関解明

異なる反応面【(010)面と(001)面】を有する Li_2RuO_3 電極について、電池反応場における表面構造変化を観測し、電池出力と安定性との相関を検討した。同様の測定をスピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ について、さらに表面修飾時につい

でも検討した。材料・表面構造ごとに電極特性を整理し、出力・寿命に關与する因子を抽出し、既存電池の出力・寿命性能の限界を引き出す電極表面構造を特定することを目指した。

4. 研究成果

1) Li_2RuO_3 表面構造安定性の異方性と電極出力との相関解明

$\text{Nb:SrTiO}_3(110)$ 、(111)単結晶基板を選択し、PLD合成条件を検討した結果、基板結晶面により薄膜成長方向を制御することに成功した。図1に得られた Li_2RuO_3 エピタキシャル薄膜の方位を示す。(110)、(111)基板上に Li_2RuO_3 はそれぞれ面直方向(010)、(001)配向した。膜厚は製膜時間により20nmから60nmの範囲で制御可能であった。格子堆積は配向や膜厚により有意な変化を示さなかった。以上より、電池反応の反応面依存性を調べることに適した薄膜を得ることに成功した。

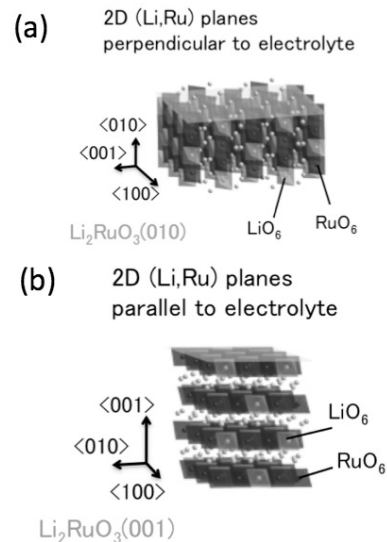


図1. (a) $\text{SrTiO}_3(110)$ と(b) $\text{SrTiO}_3(111)$ 上に製膜した Li_2RuO_3 エピタキシャル薄膜の方位。

層状岩塩型化合物において、リチウムは主にLi面内を二次元拡散すると報告されている。図1に示すとおり、(010)膜ではリチウム拡散面は電解質に対して垂直であり、(001)では平行になることから、(010)膜がリチウム拡散に有利であることが予想される。図2に(010)と(001)膜の充放電測定を行った結果を示す。予想に反して(001)膜が(010)膜よりも高い出力特性を有することがわかった。この結果は、インターカレーション反応の律速が電極内の素過程ではないことを示唆するものである。

充放電反応中の構造変化を放射光 X線回折でその場観察した。入射角を制御することで電極内構造と表面構造とを分けて検出することに成功した。その結果、電極内では

(010)と(001)膜ともにリチウムの脱挿入に伴う回折ピークの可逆的なシフトが検出され、配向による差は観測されなかった。一方、表面構造では異なる挙動を示した。図3に表面

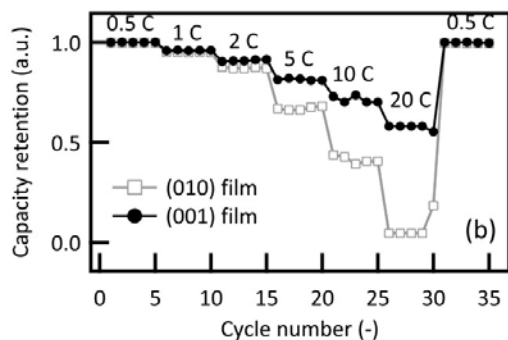


図2. Li_2RuO_3 (010),(001)膜の出力特性評価結果。放電レート0.5Cにおける放電容量で規定し、5サイクルごとに異なるレートで測定した際の放電容量を示している。

回折測定結果を示す。(010)膜では初期充電過程にLi脱離に伴い表面202反射が分裂、放電後も分裂した反射が観測された。(010)表面では不可逆な構造変化が起きていることを示す。一方、(001)膜ではLi脱挿入に対応して060反射が可逆的にピークシフトした。In situ 表面吸収分光でRu吸収端の変化を観測した結果、(001)表面ではRu価数が可逆的に変化し、(010)表面では不可逆な価数変化が観測された。以上より、(001)面が(010)面よりも安定であることを明らかにした。充放電測定で(010)面が(001)面と比較して低い出力特性を示した理由は、反応初期過程に電気化学活性の低い相へ転移し、インターカレーションの反応律速となっているためであることが分かった。充放電中の表面構造の安定性を向上させることが、層状化合物の出力特性に向上に必要であるとの結論を得た。

2) 表面修飾による表面構造の安定化

Li_2RuO_3 (010)膜の表面構造を安定化し、出力特性を改善する目的で、表面に固体電解質 Li_3PO_4 を修飾させた。1)と同様に表面回折測定を行った結果、未修飾膜で観測された不可逆な格子変化は観測されず、リチウム脱挿入による可逆的な構造変化が観測された。図4に充放電の出力特性測定結果を示す。未修飾では、20Cではほぼ容量が観測されなかったが、修飾電極では0.3C時の約50%の容量が現れた。この結果から、表面修飾により電極表面構造を安定化することで、電極の出力特性を改善できることを明らかにした。さらに、

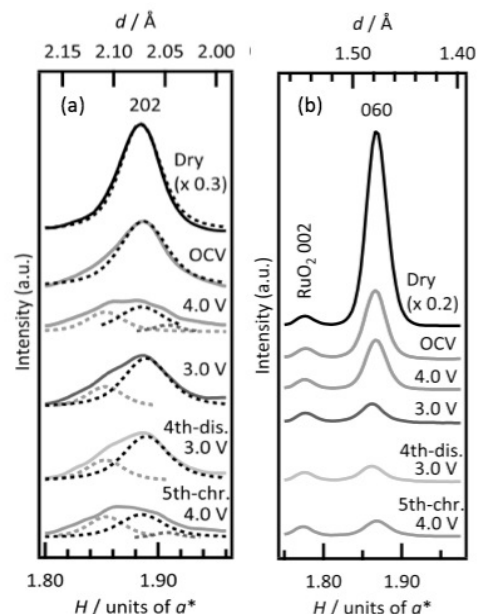


図3. In situ 表面X線回折測定結果。(a)(010)膜の202反射、(b)(001)膜の060反射。

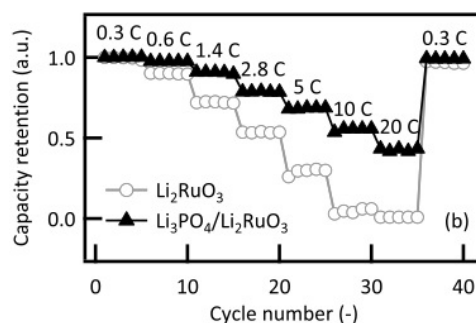


図4. Li_3PO_4 修飾による Li_2RuO_3 (010)膜の出力特性向上。放電レート0.5Cにおける放電容量で規定し、5サイクルごとに異なるレートで測定した際の放電容量を示している。

安定化の理由として、固体固体界面形成時の空間電荷層形成により、充放電時に安定な電極表面構造に変化したと考えられる。

3) 時分割回折測定による動的挙動の観測

充放電反応時の動的な構造変化を検出する手法を開拓することを目的として、時分割回折測定を試みた。可逆的な表面構造変化が観測された Li_2RuO_3 (001)膜を対象として、電圧印加直後から回折ピークの強度変化を追跡することで、イオン拡散に伴う動的な表面構造変化を調べた。図5に Li_2RuO_3 表面060反射の回折強度と電流値の時間変化を示す。充電時、放電時ともに電流は700secほどで減衰し、反応が完了していることが読み取れる。一方、回折ピーク強度は、放電時は400secほどで一定値に達したが、充電時は800sec

においても一定値に達していない。電流値（電気量）と構造変化には時間にずれが生じることが分かった。この結果から、電圧印加により、構造内にリチウムが脱挿入し、電流が発生した後、安定な結晶構造に徐々に変化し、平衡に達すると考えることができる。動的変化時に他の安定相への転移により、不可逆な構造変化が起こる可能性があり、動的挙動観測の重要性が明らかになった。

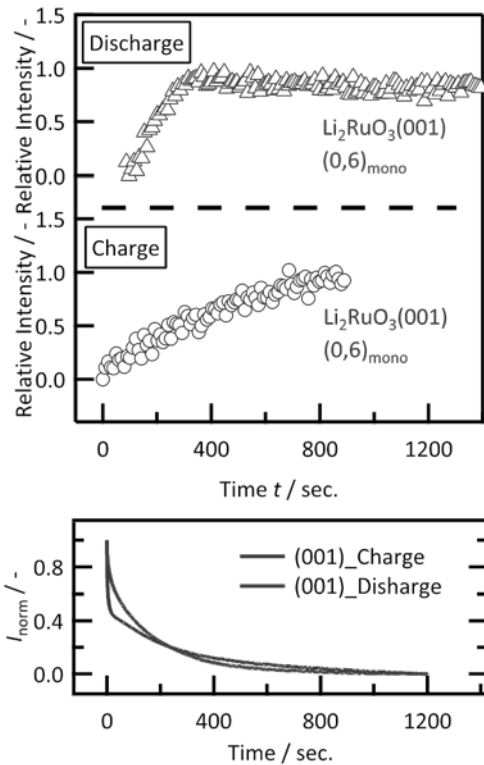


図5. Li_2RuO_3 表面 060 反射の回折強度変化と電流値変化。充電時は3.0 Vから4.0 V、放電時は4.0 Vから3.0 Vに電池電圧を変えた瞬間を $t=0$ とした。

4) 結論

本研究では、高出力・長寿命を発現させる表面構造を明らかにするため、層状岩塩型電極材料、スピネル型材料を対象として、(i)モデル電極の構築、(ii)表面構造変化のその場観測、(iii)表面構造制御による電池特性改善、について詳細な検討を行った。成果として、表面構造が電池特性に影響を与えることを実験的な証拠を得ることに成功するとともに、表面構造を表面修飾で制御することで、電池特性を改善しうることを明らかにした。これは表面制御による新規電極材料開発への橋渡しを担う成果である。さらに、新しい表面構造解析手法として、表面構造変化の時間変化の観測に成功し、表面構造が電流値の時間変化とは異なる挙動を示すことを明らかにした。今後、動的過程の詳細な現象を解明し、制御手法を開拓することで、より高出

力・長寿命化が達成できる可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- 1."Fabrication and electrochemical properties of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SrRuO}_3$ multi-layer epitaxial thin film electrodes", Kota Suzuki, Kyungsu Kim, Sou Taminato, Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno, Journal of Power Sources 226 (2013) 340-345, 10.1016/j.jpowsour.2012.11.008.
- 2."Multiple Electron Reaction of Li_2RuO_3 Electrode for Lithium Batteries", Sou Taminato, Masaaki Hirayama, Kunimitsu Yamamoto, Yueming Zheng and Ryoji Kanno, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 60 (2013) 24-28, 10.2497/jpspm.60.24.
- 3."High-capacity phase formation by surface modification of Li_3PO_4 on nanosized Li_2RuO_3 electrode for lithium batteries" Yueming Zheng, Sou Taminato, Youlong Xu, Kota Suzuki, Kyungsu Kim, Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno, Journal of Power Sources 208 (2012) 447-451, 10.1016/j.jpowsour.2012.02.044.
- 4."Oxygen Evolution and Reduction Reactions on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (001), (110), and (111) Surfaces in an Alkaline Solution" Mamoru Komo, Asuna Hagiwara, Sou Taminato, Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno, Electrochemistry 80 (2012) 834-838, 10.5796/electrochemistry.80.834.
- 5."Functional evaluation of lithium battery materials based on the control of anisotropy", Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno, Bulletin of the Ceramic Society of Japan 47 (2012) 270-274, doiなし.

〔学会発表〕(計5件)

- 1."中性子反射率法を用いた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極表面の皮膜形成機構解析", 平山雅章, Kim Kyungsu, 鈴木耕太, 田港聡, 菅野了次, 山田悟史, 米村雅雄, 電気化学会第80回大会, 1H39, 3/29, 2013
- 2."リチウム電池電極電解質界面における構造と電池特性(招待講演)", 平山雅章, 化合物新磁性材料研究会, 3/15, 2013
- 3."中性子反射率法による $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極/電解質界面の構造解析", 平山雅章, 鈴木耕太, Kim KyungSu, 田港聡, 菅野了次, 山田悟史, 米村雅雄, 第53回電池討論会, 2D19, 11/15, 2012
- 4."中性子反射率法によるリチウム電池電極/電解質界面構造変化の直接観察(招待講演)", 平山雅章, 中性子産業利用推進協議会 薄膜・界面研究会, 9/3, 2012
- 5."In Situ Neutron Reflectometry Analysis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Electrolyte Interface Using

Two-Dimensional Model Electrode", M. Hirayama, K. Suzuki, K. Kim, S. Taminato, R. Kanno, N. Yamada, M. Yonemura, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2012), B5-733, 10/9, 2012

6."Enhanced Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Epitaxial Thin Film Electrode with Surface Modification", K. Kim, K. Suzuki, S. Taminato, K. Tamura, J. Mizuki, J. Son, M. Hirayama, R. Kanno, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2012), B5-750, 10/9, 2012

7."Interfacial Reaction on $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_2\text{RuO}_3$ Thin-Film Electrode", S. Taminato, K. Suzuki, K. Kim, J. Son, K. Tamura, J. Mizuki, M. Hirayama, R. Kanno, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2012), B5-753, 10/9, 2012

8."Studies on Reactions and Structures at Electrode/Electrolyte Interface Using Epitaxial Model Electrodes (招待講演)", R. Kanno, M. Hirayama, K. Tamura, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science

(PRiME2012), B5-718, 10/8, 2012

〔図書〕(計1件)

高性能リチウムイオン電池開発最前線(共著), エヌ・ディー・エス, 2013年2月, pp.45-53

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔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

平山 雅章 (Hirayama Masaaki)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・講師

研究者番号: 30531165