

平成 31 年 3 月 4 日

報道機関各位

東京工業大学
岡山大学

リチウムイオン電池の充放電反応を超高速化 ー 充電時間の短縮と高性能化への道を拓くー

【要点】

- 1 分未満の充電時間で電池最大容量の半分以上の充電を確認
- チタン酸バリウムのナノ粒子を担持した薄膜正極で電極反応を定量的解析
- 担持物近傍の正極上にて電極副反応が抑制されることを発見

【概要】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所の伊藤満教授、安井伸太郎助教、物質理工学院 材料系の安原颯大学院生らは、岡山大学 大学院自然科学研究科 応用化学専攻の寺西貴志准教授、茶島圭介大学院生、吉川祐未大学院生らと共同で、ナノサイズの酸化物を表面に堆積させた正極の**エピタキシャル薄膜**〔用語 1〕を作製し、超高速での充電／放電時でも電池最大容量の 50%以上の出力に成功した。

この特性向上の機構解明に取り組んだ結果、酸化物ナノ粒子の近傍に電流が集中し、リチウムイオンが電極-電解液界面を通過する際の抵抗が減少していることが分かった。さらに酸化物近傍の正極上では、副反応生成物である **SEI**〔用語 2〕の生成が抑制されていることも発見した。従来のリチウムイオン電池の開発研究では種々の電極用粉末と電解質液体を使用して組み立てた電池を使用して行うため、電池を充電／放電する際に起きる電気化学反応を詳細に検討することが難しかった。本研究では単結晶薄膜を用いて電池を組み立てることにより、定量的な電気化学反応の議論を可能とした。

電子デバイスだけでなく電気自動車のバッテリーや大容量蓄電池への展開により、さらなる高性能化が要求されているリチウムイオン電池の分野では、超高速駆動化原理解明により当該分野の飛躍的な発展が期待できる。

研究成果は米国化学会紙「*Nano Letters* (ナノ・レターズ)」のオンライン版で電子版に 2 月 13 日 (米国時間) に公開された。

●研究の背景

1990年代に実用化されたリチウムイオン電池は動作電圧や体積エネルギー密度の観点からポータブル電源として幅広い分野で使用されてきた。電子デバイスの高性能化や電気自動車への応用に伴い、リチウムイオン電池のさらなる高性能化が求められている。より高い駆動電圧の実現や安全性の向上、大容量化に向け、様々な材料や電池構造の探索が検討されている。

リチウムイオン電池は正極活物質から脱離したリチウムイオンが電解液中を拡散し、負極活物質へ挿入されることで充電が可能となる。携帯電話の使用時や電気自動車の走行時等、電池から電気を取り出す放電時にはこの逆のプロセスが進行する。低速で充電／放電を行う場合には電池全容量を使用することが可能であるが、高速で充電／放電した場合にはリチウムイオンの電極-電解液間を移動する際の抵抗や電極内を移動する時の抵抗などが原因となり、出力可能な容量が大幅に減少してしまう欠点が広く認識されている。そのため、市販されているリチウムイオン二次電池は小さな電流を長時間かけて出し入れすることがほとんどである。

最近、リチウムイオン二次電池の正極活物質であるコバルト酸リチウム

(LiCoO_2 、 LCO) [用語 3] の表面へ酸化物微粉末を付着すると繰り返し使用可能なサイクル数が増加することが報告された。その中でも、酸化アルミニウムやチタン酸バリウム (BaTiO_3 、 BTO) [用語 4] を付着した場合には高速充放電時の容量低下を抑えられ、さらには高速駆動が可能になる。しかし、現状の研究では粉末状の電極活物質を用いているため、電極-電解液界面のみに注目して電気化学反応に対する定量的な調査が行えず、特性向上機構の詳細は未解明のままだった。

伊藤教授らは表面担持手法による特性向上機構の解明に向け、エピタキシャル薄膜電極に着目した。適切に単結晶基板を選択することによって基板の結晶情報を引き継いだ薄膜が成長するエピタキシャル成長を利用し、電極・ LCO のサイズ・配置・結晶方位などをすべて揃えた上で、 LCO 薄膜の上部に BTO のナノ粒子を堆積させることにより、電池反応の解析が容易な薄膜電池を作製した。さらに BTO の堆積形態をナノメートル (nm) オーダーの直径のドットあるいは一定の厚さをもつ被覆膜まで連続的に形態を制御することにより、特性向上原理の解明を行った。

●研究成果

本研究では、まずチタン酸バリウム (BaTiO_3 、 BTO) を担持した場合のコバルト酸リチウム (LiCoO_2 、 LCO) 表面での電流分布を可視化するため、数値解析法を用いて計算により模擬実験を行った。その結果、 BTO と LCO と電解液が接する三相界面と呼ばれる場所に電流が集中することがわかった。このモデルを実

験的に再現するため、パルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition) 法を用いて薄膜を作製した。

先行研究を元にして、基板にチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 、STO)、電極としてルテニウム酸ストロンチウム (SrRuO_3 、SRO) を用い、特定の方位関係を持った正極薄膜を作製した。この薄膜の上部へ、作製条件を適切にコントロールすることによって2種類の形態 (「一様被膜」と「ドット堆積」) にてBTOを堆積させた。

作製した3種類の薄膜を正極として用いた電池の充放電特性を調査した (図1左)。今回は1時間で電池容量を放電しきる電流値を1Cと定義するCレート表記 [用語5] を用いて電流値を表記した。Cレート表記ではCの前に付く数字が大きくなるほど使用している電流値が大きくなるため、短い時間で充電/放電が終わる (つまり、高速駆動)。まず、BTOを堆積させていないLCO薄膜において、1Cにて120 mAh/g [用語6] 程度の放電容量が得られた。また、Cレート増加に伴って放電容量が減少する従来通りの挙動を確認した。1Cの50倍の電流を取り出す50C以降は全く電池として機能していないことも分かる。

「一様被膜」の結果から、LCO表面に一様にBTOを堆積させた場合には、高速駆動時の特性が格段に悪化していることが示された。一方、「ドット堆積」において50Cおよび100Cにおいても1C容量の67%および50%の容量を出力でき、高速駆動時の特性が劇的に向上していることが分かった。

交流電気測定を行った結果、BTOのナノドットを堆積させる事によってリチウムイオンの電極-電解液移動抵抗に相当する抵抗成分が約1/3に減少していることが分かった。この抵抗成分の減少は計算による模擬実験の結果から得たBTOとLCOと電解液が接する三相界面における電流集中により、リチウムイオンの界面移動が促進されている効果であると考えられる (図1右)。

三相界面の果たす役割をさらに詳細に調査するため、LCOエピタキシャル薄膜上に100 μm 角のBTOを堆積させた薄膜を作成し、充放電した後にLCO表面の観察を行った (図2)。

今回の結果では、まずBTO上にはほとんどSEIが生成せず、BTOから離れたLCO上では厚さ300 nm程度のSEIが形成されていた。さらに、三相界面近傍においてもSEIがほとんど生成していない。これまでの研究では、LCOの充放電反応の副反応により厚さ10 nm程度のSEIが生成されており、このSEIが電池の充放電時にリチウムイオンの移動を抑制すると考えられてきたが、我々の結果はこれまでの結果からは予測できないSEI生成に関する全く新しい実験事実を示している。現在、この原因解明に向けて鋭意研究を進めている。

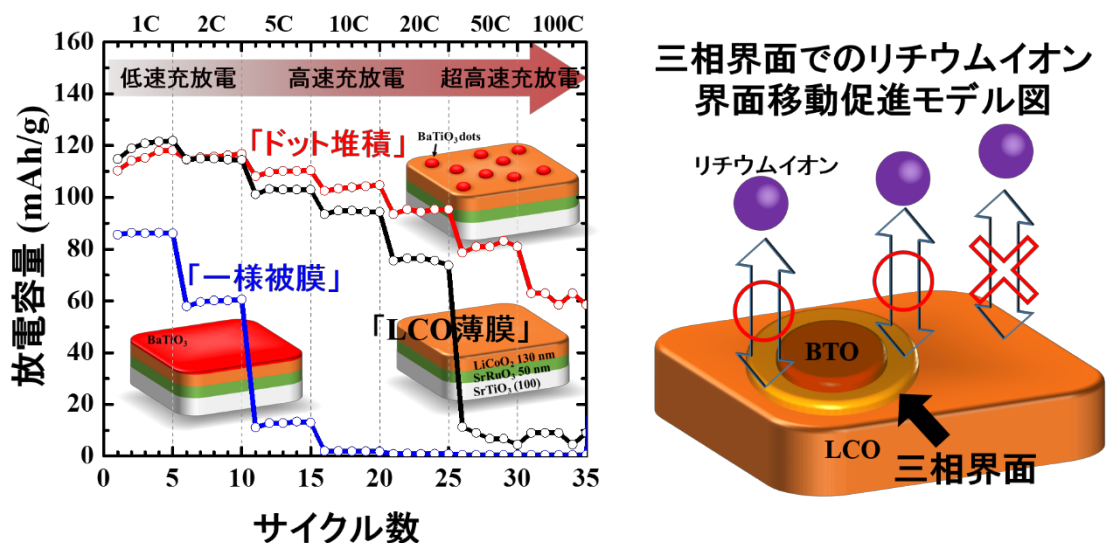


図1 今回作製した3種類の薄膜（LCO薄膜：黒線、一様被膜：青線、ドット堆積：赤線）の段階的にCレートを増加させて充放電を行った際の放電容量の変化（左図）。また、今回判明した三相界面でリチウムイオンの界面移動が促進されているモデル図（右図）。

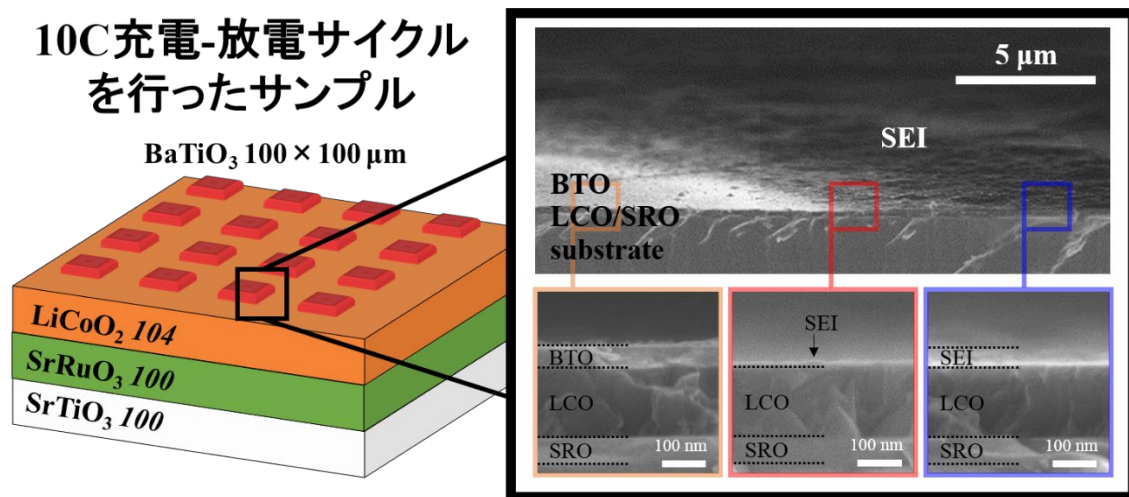


図2 LCO表面に100 μm角のBTOを堆積させた薄膜の模式図（左図）と、10Cにて充電／放電を行った後の走査型電子顕微鏡観察像（右図）。

●今後の展開

本研究は主にデバイス開発で用いられている単結晶薄膜育成技術を電池研究に持ち込むことで、定量的な電極反応の解析の可能性を明らかにしたものであり、特にキャパシタ材料として知られている強誘電体BTOを電池材料として組

み込むことで強誘電体と電池の組み合わせで協奏効果を引き出すことに成功した。当該分野の研究の主流は性能向上を目的とした電解質溶液への添加あるいは正極と負極材料の選択あるいは形状制御、ナノサイズ化等、プロセス研究である。一方で、反応式としては単純でありながらも、その実複雑な充電／放電反応機構を有するリチウムイオン電池の基本反応原理は未解明な点が多いのが現状である。このような状況で原子配列まで制御して作成した薄膜正極上で起こる反応は場所を特定しやすく解析が非常に容易となるため、粉末を用いた電池では露わに見えてこなかった素反応が本研究で炙り出されてきた。

これまでの知見を元にして、材料科学の視点からリチウムイオン二次電池の反応機構や特性向上、原理解明を達成することで、既存デバイスの特性向上、機構の最適化と全固体電池への応用を期待できる。昨今の発展がめまぐるしい計算科学とエピタキシャル薄膜を用いた本研究と複合して相互に補完しあうことで、実際にリチウムイオン二次電池にて起きている現象の解明を加速させられると期待している。

●付記事項

本成果は、以下の事業・研究開発課題によって得られた。

- ・文部科学省 元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞電子材料領域
- ・日本学術振興会 科学研究費助成事業

【用語説明】

- (1) **エピタキシャル薄膜**：基板の結晶情報（結晶構造、格子定数、結晶方位など）を引き継いで成長した薄膜。様々な知見を元に適切に基板選択を行うことで、目的の結晶構造・結晶方位を持った単結晶薄膜を作製できる。
- (2) **SEI**：固体電解液界面（Solid Electrolyte Interface）の略称で、リチウムイオン二次電池の充放電反応に伴って電極-電解液界面に生成される被膜の総称。充放電反応の副反応や電極材料からの陽イオン流出などによって電解液が分解されることにより、電極表面に SEI が生成すると言われている。一般的に SEI は電解液の分解有機物やリチウム塩である事が提唱されているが、それらの不安定性より正確な生成メカニズムや組成など不明な点も多い。
- (3) **コバルト酸リチウム**：層状岩塩型構造を有し、リチウムイオン二次電池における正極活物質として有名な材料。組成式は LiCoO_2 であり、充電反応式は $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ で表記される。理論上は、 $x = 0 \sim 1$ の範囲で使用可能だが、 $x > 0.5$ にて充放電反応の可逆性が乏しいため、通常は $x < 0.5$ の範囲に限って使用される。

- (4) **チタン酸バリウム**：ペロブスカイト型構造を有し、強誘電体物質として有名な材料。また、被誘電率が大きいことから積層コンデンサの誘電体材料としてよく使用されている。
- (5) **C レート表記**：電池の全容量を1時間で放電しきる電流値を1Cと定義する電流定義。リチウムイオン二次電池の分野ではよく用いられる。2Cなら1Cの2倍、5Cなら1Cの5倍の電流値を用いて充電／放電を行う。Cレート増加に伴って充電／放電時間は短くなり、理想的には2Cなら1/2時間(30分)、5Cなら1/5時間(12分)で充電／放電が終わる。
- (6) **mAh/g**：二次電池の充電・放電時に消費したり取り出したりできる電気量。この値が大きいほど性能が良い。

【論文情報】

掲載紙：*Nano Letters*, 2019

論文タイトル：Enhancement of Ultrahigh Rate Chargeability by Interfacial Nanodot BaTiO₃ Treatment on LiCoO₂ Cathode Thin Film Batteries

著者：Sou Yasuhara, Shintaro Yasui, Takashi Teranishi, Keisuke Chajima, Yumi Yoshikawa, Yutaka Majima, Tomoyasu Taniyama, Mitsuru Itoh

DOI：10.1021/acs.nanolett.8b04690

【問い合わせ先】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 教授

伊藤 満 (いとう みつる)

Email: itoh.m.aa@m.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5354

FAX: 045-924-5354

岡山大学 大学院自然科学研究科 応用化学専攻 准教授

寺西 貴志 (てらにし たかし)

Email: terani-t@cc.okayama-u.ac.jp

TEL: 086-251-8069

FAX: 086-251-8069

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975

FAX: 03-5734-3661

岡山大学 総務・企画部 広報・情報戦略室

Email: www-adm@adm.okayama-u.ac.jp

TEL: 086-251-7292

FAX: 086-251-7294