

リチウムイオン電池における充電時の活性点を可視化
～リチウム濃度により色が変わる電極材料を用いて～

研究成果のポイント

1. リチウム濃度によってドメインの色の異なるコバルトプルシャンブルー類似体薄膜に着目し、これを電極に用いたリチウムイオン電池の充電時におけるドメインダイナミクスの可視化に成功しました。
2. 充電にともない、リチウム濃度の高い巨大ドメイン(10,000 ナノメートル)の成長を確認しました。
3. ドメイン境界が、リチウムイオン脱離が起こる活性点であることを突き止めました。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 学際物質科学研究センター(TIMS) 守友浩教授の研究グループは、リチウムイオン電池の電極材料として、リチウム濃度によってドメインの色の異なるコバルトプルシャンブルー類似体(※1)に着目し、充電時におけるドメインダイナミクスの可視化に成功しました。その結果、充電にともない、巨大ドメイン(10,000 ナノメートル)の成長を確認しました。リチウムイオン電池のドメインダイナミクスの解明により、高性能リチウムイオン電池の開発が加速されます。

リチウムイオン電池に用いられる多くの正極材料において、充放電にともないリチウム濃度や構造の異なる複数の相が出現することが古くから知られていました。しかしながら、こうしたドメインの、充放電過程における役割に関しては、実験的にはほとんどわかっていませんでした。

本研究グループは、リチウムイオン電池の正極材料にコバルトプルシャンブルー類似体薄膜(厚さ 1,500 ナノメートル)を用いて、光学電池セル(※2)を用いた顕微分光法により、充電時におけるドメインダイナミクスの可視化に成功しました。完放電状態のコバルトプルシャンブルー類似体は、リチウムの少ないドメイン(緑ドメイン)のみから構成されています。充電が進むと、リチウムが多いドメイン(黒ドメイン)が出現します。そのサイズは徐々に大きくなり、巨大ドメイン(10,000 ナノメートル)の形成が確認されました。また、巨大ドメイン成長時には、新たな黒ドメインは出現しません。これは、緑ドメインと黒ドメインの境界が、リチウムイオン脱離が起こる活性点であることを意味します。このような、リチウムイオン電池のドメインダイナミクスの解明により、次世代電池材料の設計が可能になります。

本研究成果は、ネイチャー誌が発行する雑誌「Scientific Reports」のオンライン版に 2 月 16 日付けで公開されました。

* 本研究成果は、矢崎科学技術振興記念財団および日本板硝子材料工学助成会の助成により行われました。

研究の背景

リチウムイオン電池は、ノート PC や携帯機器の電源として広く使われています。また、電気自動車の電源応用へ向けて高容量化が期待されています。現在実用化されているリチウムイオン電池の正極材料は LiCoO_2 で、1 グラム当たり、140 ミリアンペア時の電気量を蓄えることができます。リチウムイオン電池に用いられる多くの正極材料において、充放電にともないリチウム濃度や構造の異なる複数の相が出現することが古くから知られていました。しかしながら、こうしたドメインの、充放電過程における役割に関しては、実験的にはほとんどわかっていませんでした。充電時におけるドメインダイナミクスを可視化することにより、ドメインの役割を明らかにできると考えられます。

本研究グループはこれまで、薄膜電極を用いた精密物性実験により、二次電池現象の様々な側面を明らかにしてきました。薄膜電極は、導電助剤やバインダーを含まないため、正極材料の本質的な振る舞いを観察することができます。そこで、正極材料として、リチウム濃度によってドメインの色が異なるコバルトプルシャンブルー類似体 ($\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$: 図 1 参照) に着目し、光学電池セルを用いた顕微分光法により、充電時におけるドメインダイナミクスの可視化を試みました。

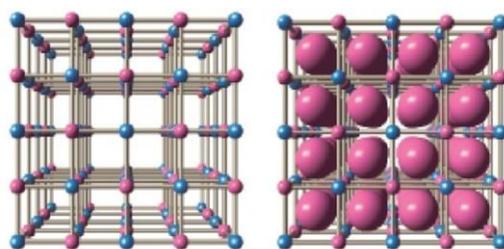


図 1 コバルトプルシャンブルー類似体 $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$ の結晶構造。左図は完全充電時、右図は完全放電時を示す。大きな赤丸、小さな青丸、小さな赤丸はそれぞれ、リチウムイオン、コバルトイオン、鉄イオンを示す。

研究内容と成果

正極材料のコバルトプルシャンブルー類似体 ($\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$) 薄膜は、電解析出法でインジウム錫酸化物 (ITO) 透明電極上に製膜しました。薄膜は 100 ナノメートル程度の結晶粒から構成されており、膜厚は 1,500 ナノメートルでした。顕微鏡観察には、可視光が透過できるように特別に設計された光学電池セルを用い、窓材としてインジウム錫酸化物透明電極を使用しました。正極側窓材はコバルトプルシャンブルー類似体を製膜した ITO ガラス基板、負極側窓材は金属リチウムを付着した ITO ガラス基板です。電解液は、1M LiClO_4 を溶解した炭酸エチレン/炭酸ジエチル溶液です。

図 2 に、コバルトプルシャンブルー類似体薄膜電極の充電曲線を示します。充電レートは 0.7C です。x はリチウム濃度です。(充電過程ではリチウムが脱離するので、x の値は小さくなってゆきます。) 充電過程 (図 2 中の矢印で示した位置) の薄膜電極の顕微鏡像を図 3 に示します。完全放電状態 ($x=1.6$) では、リチウムの多いドメイン (緑ドメイン) のみから構成されています。充電にともない、リチウムの少ないドメイン (黒ドメイン) が出現します ($x=1.4$)。充電が進むにつれ、そのサイズは徐々に大きくなり、巨大ドメイン (10,000 ナノメートル) が形成されます ($x=1.2$)。巨大ドメイン成長時には、新たな黒ドメインは出現しません。これは、緑ドメインと黒ドメインの境界が、リチウムイオン脱離が起こる活性点であることを意味します。

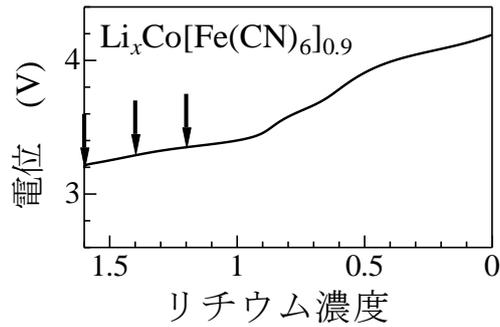


図 2 $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$ 薄膜電極の充電曲線。充電レートは 0.7 C。矢印は顕微鏡観察を行った位置。

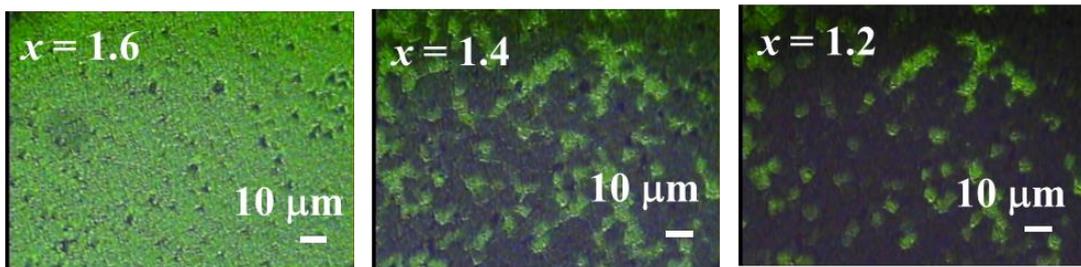


図 3 $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$ 薄膜電極の顕微鏡像。xはリチウム濃度の平均値である。緑ドメインと黒ドメインはそれぞれ、リチウムの多い相と少ない相に対応する。

今後の展開

本研究により、コバルトプルシャンブルー類似体 ($\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$) 薄膜において充電時のドメインダイナミクスを解明することができました。今後、この指針に基づき物質設計を行い、高い放電レート特性(大容量・高出力)をもつ正極材料を開発します。

用語解説

※1 コバルトプルシャンブルー類似体

プルシャンブルー類似体の一種で、 $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$ の化学組成をもつ。コバルトのスピンの不安定性に起因して、2価の高スピンコバルトから構成されるリチウムの多い相 ($\text{Li}_{1.6}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$) と 3価の低スピンコバルトから構成されるリチウムの少ない相 ($\text{Li}_{0.6}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$) に分離する性質を有する。リチウムの多い相は可視光を透過するので緑色を示し、リチウムの少ない相は可視光を透過しないので黒色を示す。こうしたドメイン色の違いを利用すれば、顕微鏡分光によりドメインダイナミクスを可視化できる。

※2 光学電池セル

可視光が透過できるように特別に設計された電池セル。本実験では、窓材としてインジウム錫酸化物透明電極を用いた。正極側はコバルトプルシャンブルー類似体を直接製膜し、負極側は金属リチウムを付着した。電解液は、1M LiClO_4 を溶解した炭酸エチレン/炭酸ジエチル溶液である。

掲載論文

題名: In situ observation of macroscopic phase separation in cobalt hexacyanoferrate film

(和訳) コバルトプルシアンブルー類似体薄膜における巨大相分離のその場観察

著者: Masamitsu Takachi(高地 雅光), Yutaka Moritomo(守友 浩),

掲載誌: Scientific Reports

発行日: 2017年2月16日

問合わせ先

【研究に関すること】

守友 浩(モリトモ ユタカ)

国立大学法人 筑波大学 数理物質系 学際物質科学センター 教授

【取材・報道に関すること】

国立大学法人 筑波大学 広報室

Tel: 029-853-2039

Fax: 029-853-2014

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp