

## 全固体リチウムイオン二次電池の複合電極の電位分布計測手法を開発

～高出力密度化に向けて壁となっている電極-電解質間の界面抵抗の原因解明に大きな一歩～

配布日時：平成28年12月26日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面物性計測グループの石田暢之主任研究員（ナノ材料科学環境拠点ナノ表面計測グループ GREEN リーダー）と増田秀樹 NIMS ポストドク研究員らの研究チームは、全固体リチウムイオン二次電池<sup>(1)</sup>の複合正極材料<sup>(2)</sup>において、充放電前後での電位分布の変化をナノスケールで可視化することに成功しました。全固体リチウムイオン二次電池の実用化に向けて壁になっていた、電極と電解質の界面における高い抵抗の原因解明につながると期待されます。
2. 固体電解質を使った全固体リチウムイオン二次電池は、その高い安全性や良好なサイクル特性から、次世代の蓄電池として期待されています。しかし、液体の電解質に比べて電極-固体電解質界面でのリチウムイオン伝導抵抗が高く、高い出力密度が得られないという課題があります。これまでこの界面抵抗の起源として、充電時に固体電解質内にできるリチウムイオンが欠乏した層（空間電荷層<sup>(3)</sup>）や界面欠陥によるモデルが提案されています。この仮説を検証するためには、実際に充放電前後で空間電荷層の厚さや空間電荷層内のリチウムイオン濃度分布がどう変化するのか測定し、界面抵抗との相関を調べるのが重要です。しかし、電池の性能を保ったまま試料を切り出して電位分布を測定することが難しく、界面抵抗の原因解明に向け大きな壁となっていました。
3. 今回、本研究チームは、測定用試料の切り出しと断面処理から、走査型プローブ顕微鏡を使った電位分布の計測まで、すべての操作を不活性ガスもしくは真空中で行う手法を開発し、電池の性能を保ったまま、電池の充放電に伴う複合正極中の電位分布の変化を高い空間分解能（～50 nm）で可視化することに成功しました。この手法を全固体リチウムイオン二次電池（太陽誘電株式会社より提供）の評価へ応用したところ、複合正極の固体電解質中でマイクロメートルのオーダーでリチウムイオン濃度が減少している領域が広がっていること、また、充電状態が場所によって異なり不均一であることが示唆されました。
4. 本手法は、多くの全固体リチウムイオン二次電池の空間電荷層の評価へ応用可能であり、全固体リチウムイオン二次電池の高い界面抵抗の起源解明につながると期待されます。また、複合電極材料中の導電率分布の不均一さによって生じる活物質粒子ごとの充放電状態の違いも評価可能であることから、全固体リチウムイオン二次電池の高性能化に向けた界面設計への貢献のみならず、電池劣化要因の解析など、様々な電池解析技術への応用が期待されます。
5. この研究の一部は、科学技術振興機構（JST）が推進する戦略的創造研究推進事業（CREST）「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的異能素材等の創成」（研究統括：瀬戸山亨）のうちの採択課題「超イオン伝導パスを拓く階層構造による結晶相界面デザイン」（研究代表：手嶋勝弥）、および、文部科学省の委託事業「統合型材料開発プロジェクト」に基づいたナノ材料科学環境拠点（拠点長：魚崎浩平）の支援を受け、NIMS 蓄電池基盤プラットフォームの設備を用いて行われました。
6. 本研究成果は、NIMS および太陽誘電株式会社の共著論文として、英国王立化学会誌「Nanoscale」オンライン版にて日本時間の平成28年12月21日19時（現地時間12月21日10時）に公開されます。（DOI：10.1039/C6NR07971G）

## 研究の背景

全固体リチウムイオン二次電池は、高い安全性や良好なサイクル特性を有することから次世代の蓄電池として有力視されています。しかしその電極-固体電解質界面でのイオン伝導抵抗が高いことが、高出力密度の実現に際しての課題となっています。この高抵抗の起源については、空間電荷層（リチウム空乏層）の形成や界面欠陥によるモデルが提案されていますが、その詳細は未だ明らかになっていません。空間電荷層では電位やリチウムイオン濃度分布がナノメートルのスケールで変化していると考えられており、今後、界面抵抗の起源を明らかにするためには、界面での電位の緩和距離（空間電荷層の厚さ）やリチウムイオン濃度分布を電池が動作する環境で測定し、それらが実際に界面抵抗とどのように相関しているか調べるのが重要です。しかし、これまでそのような計測事例はほとんど報告されていません。そのため、電池内部の電位分布をナノスケールで計測できる汎用性の高い手法の開発が望まれていました。

走査型プローブ顕微鏡の一種であるケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）<sup>(4)</sup>は、ナノスケールで試料の表面電位を計測できる手法として用いられています。これまで、リチウムイオン二次電池材料への応用も数件報告されていますが、電極表面もしくは単一粒子のみを測定する用途にとどまっていた。このような計測では電池材料の一部または電池を解体して取り出した特定の材料が測定対象となっており、電極-固体電解質界面近傍の電位分布を計測することや、電池動作と直接対応付けた電位分布のその場計測を行うことは困難でした。そのため、実際に動作している電池内部の電極-固体電解質界面での電位分布を計測するその場計測手法の開発が求められていました。

## 研究内容と成果

電池内部の電位分布をその場計測するためには、電池性能を保った状態で断面加工を行い、電池内部をその断面に露出させることが有効です。本研究チームでは、リチウムなど反応性の高い材料を含む電池が、断面加工の工程で性能劣化しないように、作製した電池の断面加工から KPFM 計測までを不活性ガス雰囲気中や真空中で行う環境制御を行いました（図1）。また、アルゴンイオンビームによる断面加工の際に、研磨片の再堆積によるデバイス劣化が生じないように試料を保護するとともに、試験サイズをイオンビームサイズより小さくして断面への再堆積を避ける工夫を行いました。これらの技術開発により、電池性能を損なうことなく電池内部の電位分布を高い空間分解能で計測することが可能になりました。

この手法を太陽誘電株式会社より提供された全固体リチウムイオン二次電池の評価へ応用しました。不活性雰囲気での試料の断面加工後、充電前後で KPFM 計測を行うことで、充電に伴う複合正極の電位分布の変化を直接可視化することに初めて成功しました（図2）。充電前の KPFM 像では粒子ごとに表面電位の違いが見られ、その境界が元素マッピング像の粒子の輪郭と一致していることが分かります（図2右）。電池充電後は、充電前と大きくコントラストが変化し、充電に伴う電位変化を明瞭に可視化できていることが分かります（図2右下）。この変化は充電反応によって正極材料からリチウムイオンの移動が起これ、リチウムイオンの濃度が減少したことによって生じたものです。また、複合正極中の固体電解質粒子は、同じ像の右端の固体電解質領域に比べて大きく電位が上昇していることがわかります。このことは、複合正極中の固体電解質でも、マイクロメートルオーダーの広い領域にわたってリチウムイオン濃度が減少している可能性を示唆しています。

## 今後の展開

今後、本手法を空間電荷層の評価へ応用することにより、全固体リチウム二次電池の高抵抗の起源を明らかにできる可能性があります。また、電位分布はリチウムイオン濃度分布や導電率分布などと相関があることから、複合電極材料中の充放電状態の不均一さやイオン伝導パスの評価が可能になります。そのため、全固体リチウムイオン二次電池の高性能化に向けた界面設計への貢献のみならず、電池劣化要因の解析など、様々な電池解析技術への応用が期待されます。さらに今後は、本手法を充放電時に直接観察を行うオペランド計測手法として発展させ、内部抵抗分布の可視化技術等へ応用していく予定です。

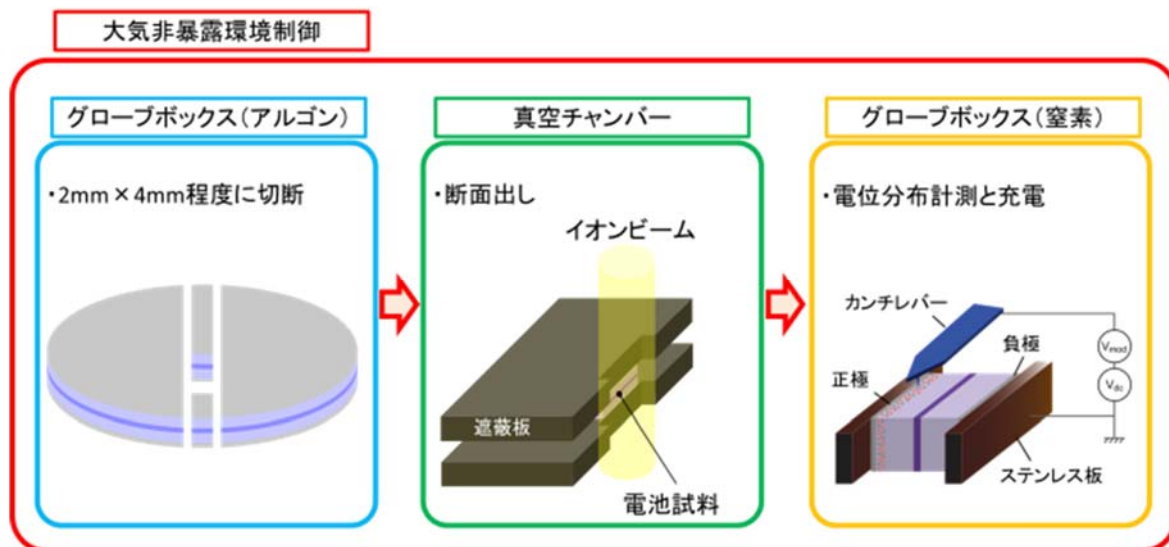


図1 全固体リチウム二次電池デバイス断面の電位分布計測法の模式図

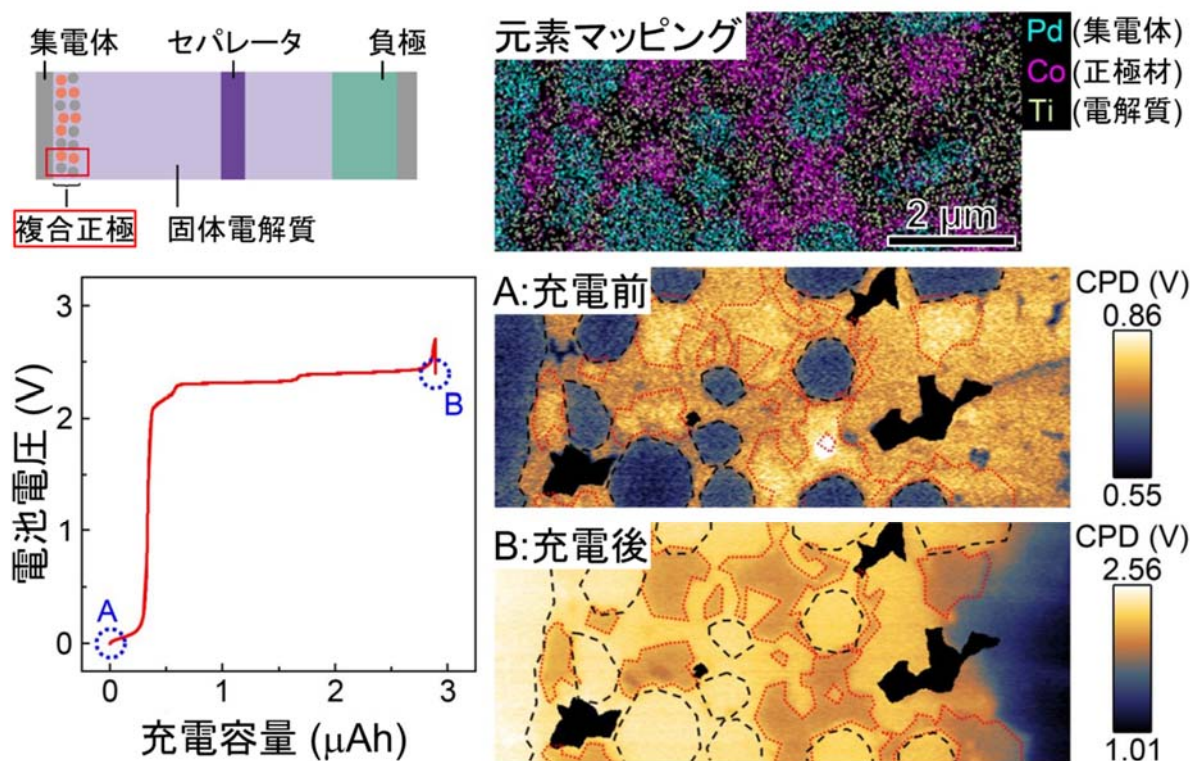


図2 全固体リチウム二次電池デバイス断面の複合正極領域の電位分布計測結果  
 (左上) 電池の構造と計測視野 (赤枠)  
 (左下) 全固体リチウム二次電池の充電曲線。  
 (右上) 計測視野と同一視野で測定した元素マッピング像。  
 (右下) KPFM で計測した充電前後の表面電位像。

## 掲載論文

題目：Internal Potential Mapping of Charged Solid-State-Lithium Ion Batteries using in situ Kelvin Probe Force Microscopy

著者：Hideki Masuda, Nobuyuki Ishida, Yoichiro Ogata, Daigo Ito, and Daisuke Fujita

雑誌：Nanoscale

掲載日時：2016年12月21日10時（現地時間）オンライン公開

DOI：10.1039/C6NR07971G

## 用語解説

- (1) 全固体リチウムイオン二次電池：リチウムイオンを用いた二次電池の一種で、正極-負極間の電解質として無機固体物質を用いたもの。
- (2) 複合電極：リチウムイオンの出し入れを担う電極材料と、電子の伝導を担う助剤、リチウムイオンの伝導を担う固体電解質を混合した電極構造のこと。
- (3) 空間電荷層：二つの物質が接触する界面で生じる、電荷の偏った領域。ここでは、リチウムイオン濃度の偏った領域を想定している。
- (4) ケルビンプローブフォース顕微鏡：原子間力顕微鏡を母体とした測定法の一種で、測定に用いる探針と、試料の間の仕事関数差を計測することで表面電位を検出する手法。大気圧下で、数十ナノメートルの空間分解能で、数十ミリボルトの電位分解能を計測可能である。

## 本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面物性計測グループ  
主任研究員 石田暢之（いしだのぶゆき）

E-mail: ISHIDA.Nobuyuki@nims.go.jp

TEL: 029-860-4972

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面物性計測グループ  
NIMS ポスドク研究員 増田秀樹（ますだひでき）

E-mail: MASUDA.Hideki@nims.go.jp

TEL: 029-851-3354-(自動音声後 6845)

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017