

全固体電池複合電極において、充放電に伴う電位分布の変化を連続的に可視化することに成功  
～電池の劣化原因の詳細な解析が可能に 全固体電池の高性能化への貢献に期待～

配布日時：2020年2月17日14時

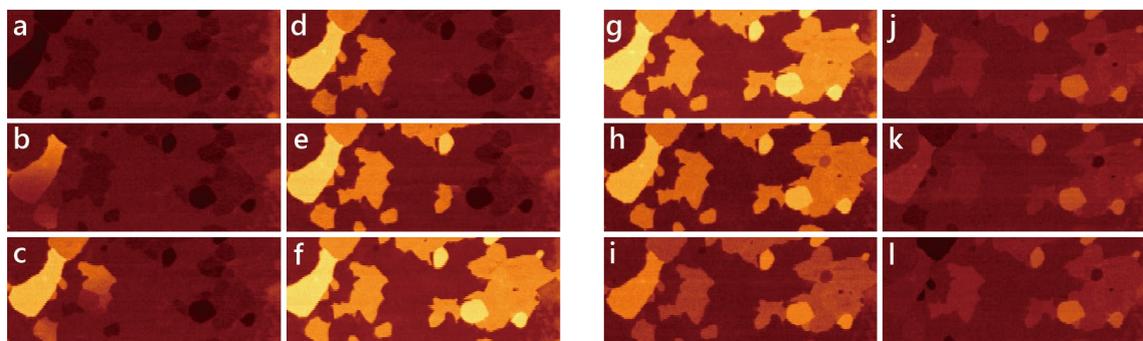
国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

概要

1. NIMS は、全固体リチウムイオン二次電池<sup>(1)</sup>の複合電極<sup>(2)</sup>において、充放電反応に伴う電位分布の変化を連続的に可視化することに初めて成功しました。従来は反応開始前と終了後しか観測できなかった電極内の充放電反応機構の微視的理解が進むことで、全固体リチウムイオン二次電池の性能を向上させる新たなデバイス設計指針の獲得につながると期待されます。

2. 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。実用化に向けてさらなる電池性能の向上が求められていますが、そのためには、充放電中に電極内部で生じる電気化学反応を詳細に解析し、性能低下をもたらしている原因を探求する必要があります。本研究チームは2016年に、充放電前後での電極内の電位変化を高い空間分解能で直接観察する手法を開発しましたが、さらなる詳細な解析のため、充放電中に電極内部で生じる電位分布変化を連続的（動的）に計測する技術が望まれていました。

3. 今回、研究チームは、これまでに開発した断面試料作製技術とケルビンプローブフォース顕微鏡<sup>(3)</sup>技術に電気化学測定系を組み込むことで、動作中の電池の内部電位変化を連続的（動的）に可視化する技術を開発しました。さらにこの手法を用いて、実際の全固体リチウムイオン二次電池（太陽誘電株式会社より実験品提供）の複合正極で進行する充放電反応の様子を観察した結果、充電反応は集電体側から負極側へ不均一に進行していくのに対し、放電反応は複合正極全体で均一に進むことが分かりました（下図参照）。これは、充電過程では複合正極中で電子伝導ネットワークがうまく形成されていないことを示す結果です。



図：(a-f) 充電過程および (g-l) 放電過程における複合正極中の電位分布の変化

4. 開発した手法は、従来の電気化学測定では困難だった電池性能の劣化原因の詳細な解析など、様々な電池評価技術への応用が可能です。今後、電池開発の現場において、電池の高性能化に向けた電池設計・構造制御指針を得るための重要な技術として利用されることが期待されます。

5. 本研究は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と増田秀樹 NIMS ポスドク研究員（現筑波大学）らの研究チームによって行われました。また本成果の一部は、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元素材等の創成」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」、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。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、英国時間 2019 年 12 月 12 日に Communications Chemistry 誌にオンライン掲載されました。

## 研究の背景

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蓄電池として期待されています。実用化に向けて、さらなる性能の向上が望まれています。そのためには、電池の基礎的な動作機構を良く理解し、物理的・化学的知見に根ざした電池設計・構造制御を行うことが重要となります。一般に、電池性能の評価・解析は充放電試験やサイクリックボルタンメトリーなどの電気化学測定によって行われます。しかし、これら巨視的な評価手法だけでは、充放電中に電極内部で生じる充放電反応（電気化学反応）がどのように進行していくのか解析することは難しく、微視的視点からの電池動作機構の理解が進まないという課題がありました。そのため、電極中で生じる充放電反応の様子を高い空間分解能で直接観察するための手法の開発が望まれていました。特に、電池の内部電位分布は充放電反応やリチウムイオンの動きを制御する重要な物理量であり、電池動作中の電位変化を高い空間分解能で可視化する技術は、電池の動作機構を微視的視点から理解する上で重要です。

## 研究内容と成果

本研究では、これまでに研究グループで開発を行ってきた電位計測技術（デバイスの内部電位を計測するための断面計測手法）に電気化学測定系を組み込むことで、電池動作中の内部電位の変化を動的に可視化する技術を開発しました。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実験品提供、図1(a))の評価へ応用し、サイクリックボルタンメトリー測定中（図1(b))に複合正極で生じる内部電位の変化を直接観察することに初めて成功しました（図1(c-l))。これにより、複合正極において、充電反応は集電体側から固体電解質側へ不均一に進行するのに対し、放電反応は複合正極全体で均一に進むことを明らかにしました。また、この微視的電極反応の違いは、リチウムイオンの挿入・脱離によって活物質の電子伝導率が変化し、その結果、複合正極中の電子伝導網の状態が変化するためだ、ということが分かりました。これらの知見は、巨視的な電気化学測定だけでは獲得することは難しく、動的な電位分布計測により初めて明らかになりました。

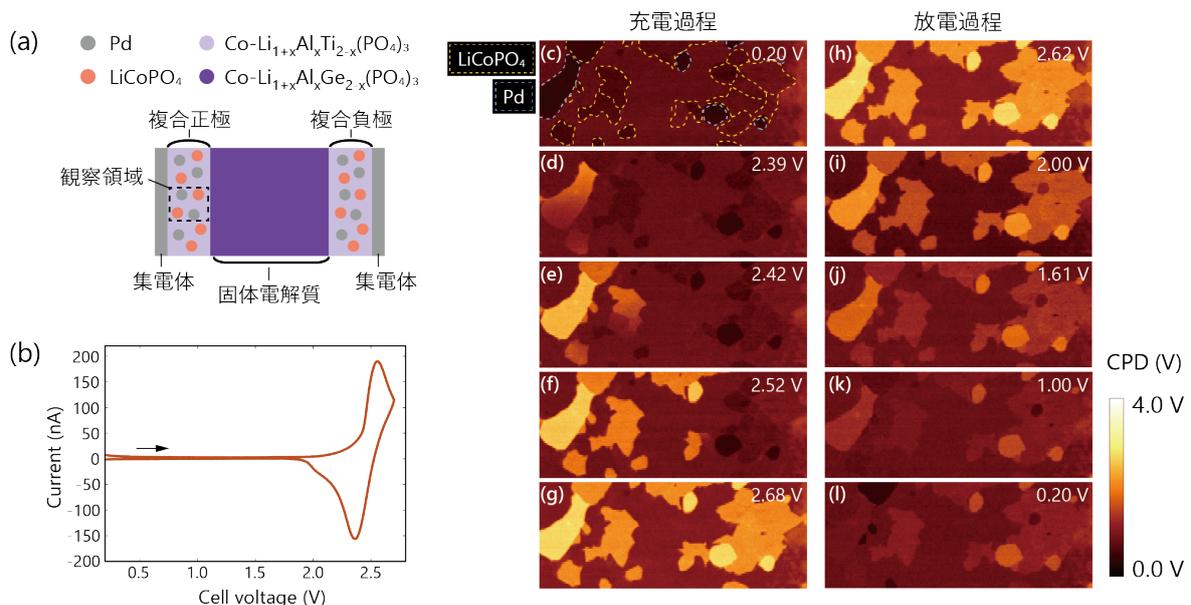


図1 : (a) 電池構造と観察領域、(b) 電位分布観察時のサイクリックボルタモグラム、(c-g) 充電過程および (h-l) 放電過程における複合正極の電位分布の変化

## 今後の展開

開発した手法は、電池の電極で生じる充放電反応の様子を高い空間分解能で可視化することが可能であり、電池の動作機構を微視的視点から理解するために有効な多くの知見を提供することができます。そのため、複合電極中のイオン・電子伝導網の評価や電池性能の劣化解析など、様々な電池解析技術への応用が考えられます。今後、電池開発の現場において、全固体リチウムイオン二次電池の高性能化に向けた電池設計・構造制御指針を獲得するための重要な技術として利用され、電池開発のさらなる加速が期待されます。ま

た、本手法は全固体リチウムイオン二次電池のみならず、電気化学反応を利用した様々な固体デバイスの評価へ応用可能であり、これらのデバイスに通底する課題解決や固体の電気化学の学理構築にも大きな貢献が期待できます。

#### 掲載論文

題目：Dynamically visualizing battery reactions by *operando* Kelvin probe force microscopy

著者：増田秀樹、松下恭介、伊藤大悟、藤田大介、石田暢之

雑誌：Communications Chemistry

掲載日時：英国時間2019年12月12日

#### 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、電子の伝導を担う導電助剤、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) 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

(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

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

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