

全固体電池のリチウムイオン移動を妨げている粒界を可視化

～粒界のイオン移動速度を定量化する新しい手法を開発～

配布日時：2023年12月18日14時

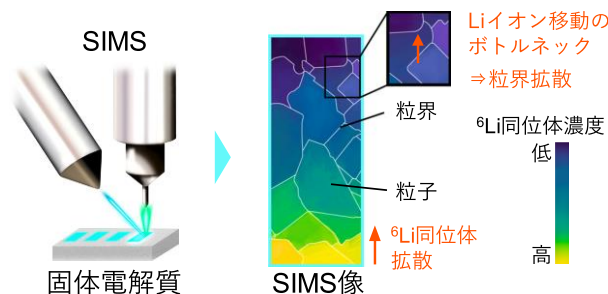
解禁日時：2023年12月18日18時

国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

概要

1. NIMS*は、次世代電池として期待されている全固体電池材料におけるリチウムイオン移動の妨げとなるボトルネックを可視化する新しい手法を開発しました。
2. 全固体電池は従来のリチウムイオン電池に使用されていた有機電解液を固体電解質にすることで、より安全で、高いエネルギー密度の実現を目指した次世代蓄電池の一つです。活物質と固体電解質との界面や、固体電解質内の粒子同士の界面（粒界）で生じるリチウムイオン移動の抵抗が問題の一つとして挙げられます。この抵抗は充放電速度の低下や利用可能なエネルギー密度の低下につながります。固体電解質には粒子と粒界が存在しますが、これまではイオン移動速度を平均情報として得る手法しかなく、粒界を特定し、かつ定量的にイオン移動の速さを評価する実験方法はこれまでありませんでした。
3. 今回の報告では、イオンの質量分析から元素の分布を画像化する二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて、リチウムの安定同位体である⁷Li（質量数7，天然存在比92%）中に試料端からイオン交換で導入した⁶Li（質量数6，天然存在比8%）が拡散する様子を観察することで、固体電解質内の粒界におけるイオン移動（拡散）を可視化・定量化しました。従来の技術では固体電解質内を高速に移動する⁶Liの分布を画像化し、拡散の速さを定量化することは不可能でした。本研究では、冷却しながら測定するクライオSIMSを用いることで⁶Liの移動速度を大幅に遅くして、⁶Liの分布の精密な測定が可能になり、粒界がボトルネックとしてイオン移動を制限している様子を明らかにしました。



図：SIMS を用いた固体電解質におけるリチウムイオン移動の可視化。粒界で拡散が妨げられるため、⁶Li濃度分布に段差ができます。この結果、粒界を越えて移動する速さは粒内を移動する速さより1万倍も遅いことを定量的に確認しました。

4. 本手法は、リチウムイオンの拡散を直接観測できることから、全固体電池内部内に存在する様々な界面の中からボトルネックとなる界面を特定し、その原因解明に応用できます。これにより全固体電池の性能向上に貢献することが期待されます。
5. 本研究は、エネルギー・環境材料研究センター 電池材料分野 電池界面制御グループの長谷川源ポスドク研究員、桑田直明主幹研究員らの研究チームによって行われました。本研究の一部は、科学技術振興機構 先端的低炭素化技術開発 特別重点技術領域「次世代蓄電池」（JPMJAL1301）、科学研究費助成事業 新学術領域研究（JP19H05814）、基盤研究（B）（JP21H02033）の一環として行われました。
6. 本研究成果は、Journal of Materials Chemistry A 誌にて2023年12月18日にオンライン掲載されます。

* 物質・材料研究機構は、その略称をNIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

研究の背景

全固体電池は従来のリチウムイオン電池に使用されていた有機電解液を固体電解質⁽¹⁾にすることで、より安全で、高いエネルギー密度の実現を目指した次世代蓄電池の一つです。安全性と高エネルギー密度の観点から EV 向けの車載用電池などの利用が期待されています。一方で、全固体電池では粒界⁽²⁾や活物質⁽³⁾—固体電解質界面でリチウムイオンの移動が遅くなることが問題です。全固体電池内部には多数の界面が存在し、最大のイオン移動障壁（ボトルネック）となる界面を特定することは効率的な改善・開発を行ううえで重要な情報です（図 1）。しかし、これまではイオン移動速度を平均情報として得る手法しかなく、特定の粒界におけるイオン移動速度を定量的に評価する手法の開発が求められていました。

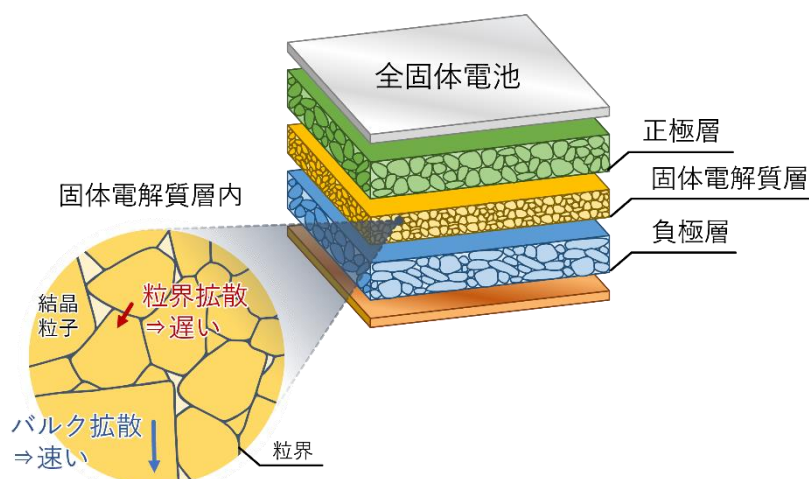


図 1. 全固体電池の模式図。全固体電池の内部には粒界や活物質—電解質界面など様々な界面が存在します。どの界面がイオンの移動（拡散）を阻害しているのか評価する技術が求められています。

二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS）⁽⁴⁾は、質量数の異なるリチウムの同位体（⁶Li と ⁷Li）を区別することができるため、同位体濃度（⁶Li / (⁶Li + ⁷Li)）の変化を測定し、Fick の法則⁽⁵⁾をもとに解析することでリチウムイオン拡散の速さを定量的に評価することができます。しかし、全固体電池材料では、室温でイオンが速く動くため、SIMS を応用することは困難でした。

研究内容と成果

本研究では、同位体リチウムとクライオ SIMS 法⁽⁶⁾を用いて、固体電解質の粒界のリチウムイオン拡散を可視化しました。クライオ SIMS 法は試料を-100°C以下の低温に冷却しながら SIMS 測定を行う方法です。全固体電池材料に使用すれば、ほとんどイオンが動かない状態で同位体濃度を計測することができます。この手法により世界で初めて、固体電解質の粒界におけるリチウムイオン拡散を可視化することに成功しました。

本研究では、固体中をリチウムイオンが高速で動くリチウムランタンチタン酸化物⁽⁷⁾（ $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$; LLTO）の多結晶をモデル試料として用いました。LLTO 試料の端に ⁶Li 同位体をイオン交換により導入し、⁶Li が全体に拡散する様子をクライオ SIMS 法により可視化しました。同位体分布の測定には飛行時間型二次イオン質量分析⁽⁸⁾（TOF-SIMS）装置を使用しました。

クライオ SIMS 測定の結果、図 2 に示すように粒内では同位体濃度が均一であるのに対し、粒界部分で ⁶Li 同位体濃度が大きく変化していることが分かりました。この実験結果は、粒界部分で拡散係数が小さくなっていることを示しています。つまり、イオン移動のボトルネック部分は粒界にあることが実証されました。リチウム拡散の定量的な解析から、結晶粒子内の拡散係数と比較して粒界では 5 桁も拡散係数が小さくなっていることが分かりました。

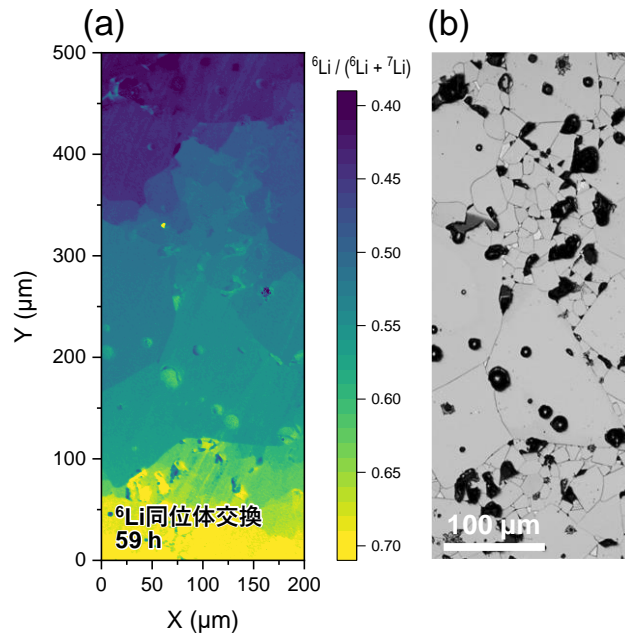


図2.(a) 同位体交換を行った LLTO 試料のクライオ SIMS 像。全体の Li 濃度 (${}^6\text{Li}+{}^7\text{Li}$) に対する ${}^6\text{Li}$ 濃度比をカラーマップで示しており、黄色い方で ${}^6\text{Li}$ 濃度が高いことを示しています。(b) 同じ場所のレーザー顕微鏡像。粒子と粒界が存在しており、粒界の位置を確認することができます。(a)と比較すると、粒界部分で ${}^6\text{Li}$ 同位体濃度が大きく変化していることが分かります。

さらに、LLTO におけるイオン移動をモデル化するために、多結晶内で粒界拡散が遅い系における数理モデルを検討しました。電池のシミュレーションを行うための数理モデルは、電池の充放電特性が再現できるか否かだけで検証され、実際に内部で生じている物理現象と直接的な比較は困難でした。本研究で粒子内や粒界でのリチウムイオンの拡散係数を定量化したことにより、実際に起きている物理現象と数理モデルの比較が可能になりました。多結晶に対する数理モデルとして、単純な正方形の粒子と粒界で構成される Brick layer モデル⁹⁾が知られています (図3)。粒界拡散が遅い LLTO では、長い距離を粒界に沿って移動するよりも、バルクを經由して粒界を短く横断する移動が主なイオン移動経路となるため、上記のような単純な構造を仮定した数理モデルで近似できることが分かりました。

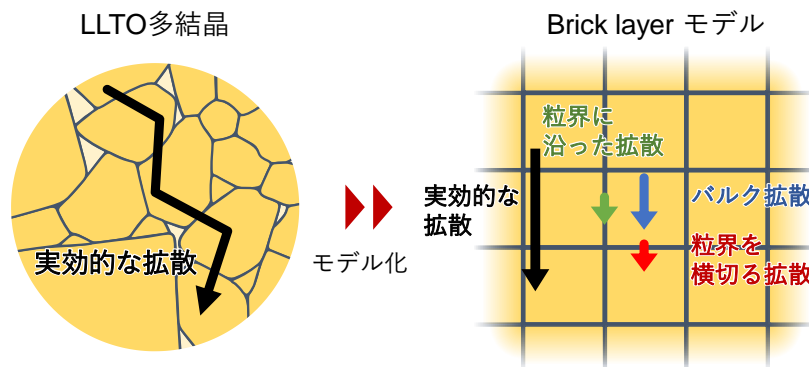


図3.LLTO 多結晶におけるイオン移動経路のモデル。イオンは結晶 (バルク) と粒界を通して拡散します。粒界拡散が遅い LLTO では、複雑な多結晶を単純な正方形の粒子の集まりとして近似できます。

今後の展開

今回開発した手法は、酸化物だけでなく、硫化物など様々な電池材料の界面におけるイオン移動を可視化し、定量化するために応用することができます。イオン移動を妨げない界面の設計に役に立つと考えられ、将来的な全固体電池の高性能化につながると期待されます。

掲載論文

題目：Visualization and evaluation of lithium diffusion at the grain boundaries in $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid electrolytes using secondary ion mass spectrometry
著者：長谷川源、桑田直明、大西剛、高田和典
雑誌：Journal of Materials Chemistry A
掲載日時：2023年12月18日
DOI：10.1039/d3ta05012b

用語解説

(1) 固体電解質

固体電池の電解質材料。電子は通さず、イオンのみを通す固体材料。全固体電池におけるキーマテリアル。

(2) 粒界

結晶粒子と結晶粒子の界面。結晶の向きが変わるため、イオンの移動が妨げられやすいことが知られています。

(3) 活物質

リチウムイオン電池の正極や負極材料。充放電によってリチウムイオンが出入りし、リチウムイオンの量が増減することでエネルギーを蓄えます。

(4) 二次イオン質量分析法 (SIMS)

一次イオンを固体に打ち込み、叩き出された二次イオンを質量分析することで表面のイオンを分析する手法。本研究では ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の同位体を区別することで、同位体濃度分布を可視化しました。

(5) Fick の法則

物質の拡散に関する基本法則。拡散の流れの大きさは濃度勾配に比例するという第1法則と、濃度の時間変化は入ってくる流れと出ていく流れの差になるという第2法則（拡散方程式）の2つの法則で構成されます。

(6) クライオ SIMS 法

試料の温度を -100°C 程度まで冷却し、イオンの動きを凍結したまま SIMS 測定を行うこと。

(7) リチウムランタンチタン酸化物

ペロブスカイト型結晶構造を持つ固体電解質。イオン伝導度が大きく、室温で $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ に達します。

(8) 飛行時間型 SIMS (TOF-SIMS)

二次イオンが試料表面から検出器までに到達する時間からイオンの質量を計測する手法を用いた SIMS。重いイオンほど検出器まで飛行する時間が長くなります。質量分解能が高く、表面分析が得意な SIMS 装置です。本研究では NIMS 蓄電池基盤プラットフォームの装置を使用しました。

(9) Brick layer モデル

均質な粒界層で区切られた、正方形の粒子の配列で構成されるモデル。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

NIMS エネルギー・環境材料研究センター 電池材料分野 電池界面制御グループ

主幹研究員 桑田直明 (くわたなおあき)

TEL: 029-860-4472

E-mail: KUWATA.Naoaki@nims.go.jp

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/kuwata_naoaki?utm_source=nims

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 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

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho@jst.go.jp

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

武内里香 (たけうちりか)

TEL: 03-6272-4004, FAX: 03-6268-9412

E-mail: kaikaku_mirai@jst.go.jp