

平成30年9月10日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14088

研究課題名(和文) 固体電解質内部におけるLiイオン濃度分布測定：長年の謎の解明

研究課題名(英文) Voltage-driven redistribution of lithium ions at solid electrolyte and electrode interfaces

研究代表者

一杉 太郎 (Hitosugi, Taro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90372416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：全固体リチウム電池は安全性、高エネルギー密度、高出力、長寿命という特徴から次世代電池として期待されている。しかし、固体電解質と正極が形成する界面における高界面抵抗がボトルネックとなり、大容量の全固体Li電池ははまだ実用化していない。したがって、この界面における抵抗の起源やリチウムイオンの分布を明らかにする必要がある。

そこで本研究は、ラザフォード後方散乱法、核反応分析法、さらに中性子反射率測定を用いて、電圧印加しながら界面近傍のリチウム濃度分布を計測した。電圧印加に伴い、固体電解質内でリチウムイオンがどのように濃度分布するのか、定量的な観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：All-solid-state lithium batteries are expected as next-generation batteries due to the safety, high energy density, and high power. However, the high interface resistance at the solid electrolyte and positive electrode interfaces hinder the application of all-solid-state lithium battery in the market. Therefore, it is necessary to clarify the origin of the high interface resistance and the distribution of lithium ions near the interface. Therefore, in this study, we investigated the lithium concentration distribution near the interface using Rutherford backscattering, nuclear reaction analysis, and neutron reflectivity measurement. We succeeded in the quantitative observation of the voltage-driven redistribution of lithium ions in solid electrolytes.

研究分野：固体化学

キーワード：固体電解質 電極 電気化学 リチウム 電圧印加

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現に向けて、化石燃料を極力使わない環境負荷の小さいデバイスの開発が急務である。その1つとして電気自動車用の全固体リチウム(Li)電池が期待されている。しかし、現在の車載用蓄電池は1回の充電に要する時間が長いことや安全性が課題となっており、より高容量で安全性が高い蓄電デバイスの開発が望まれている。

その中で、不燃性の固体電解質を用いた全固体Li電池は安全性、高エネルギー密度、高出力、長寿命という特徴から次世代電池として期待されている。しかし、固体電解質と正極の間に形成される高抵抗界面がボトルネックとなり、大容量の全固体Li電池はいまだ実用化していない。

高抵抗の起源として様々な要因が検討されており、界面への緩衝層導入による抵抗低減も報告されている。しかし、十分な低抵抗界面は未だ得られていない。そこで、さらなる界面抵抗低減を狙うために「高抵抗界面形成過程」の解明が重要である。さらに、デバイス効率向上に直結する重要な知見である、「固体電解質内におけるLiイオン濃度の空間分布」についても未解明である。

上記の課題に答えるためには、固体電解質と電極が形成する界面におけるLiイオンの移動を理解する必要がある。一般に、固体電解質と電極材料が接すると、その界面においてイオンが自発的に移動し、濃度が変化する。これは全固体Li電池研究において、界面抵抗低減に直結する重要課題である。この変調層は「空間電荷層」と呼ばれ、界面から数nm~数百nmの範囲で濃度変化すると思われていたが、決定的な実験結果は存在しなかった。

研究開始当時、固体電解質と正極の界面近傍における高抵抗界面(Li濃度変質層)の厚みや組成を非破壊で評価することは難しかった。さらに、電圧印加に応じてどのようにLiが分布するのか、未知であった。したがって、電圧を印加しながら(in situ)、固体内部のLiイオ

ン濃度分布を定量的に計測する手法の確立が極めて重要である。

2. 研究の目的

そのような背景のなか、我々はラザフォード後方散乱法(RBS)および核反応分析法(NRA)を用い、非破壊、かつ、電圧印加下で、固体電解質内のLi濃度の深さ依存性を測定した(株東レリサーチセンターとの共同研究)。さらに中性子反射率測定を用いて、電池動作させながら界面近傍のLi濃度分布を計測した。

RBSは重い元素に対して高い感度を持ち、NRAはLiなどの軽元素が測定可能であり、相補的に用いることにより、固体内の原子分布を計測することができる。また、中性子反射率測定法もLiに感度が高く、全固体Li電池の界面研究に適用できる。そして、電池動作しながら測定することにより(operando測定)、試料加工の影響を排除して信頼性の高いデータを得ることが可能である。

試料については、薄膜作製技術を活用し、面積や構造を規定した極めて平坦(数nm粗さ)な界面を作製した。従来研究で用いられてきたバルク型電池は、多結晶体であるため、界面構造や面積を定量的に評価することが困難であった。したがって、薄膜技術により薄膜電池を作成し、その界面を作製すれば新たな知見が得られると考えた。

電解質中や電極中、それらの界面におけるイオン分布は、イオンの拡散、電極との脱挿入反応など、電池動作の各過程を理解する上で最も基礎的な知見である。このような点を明確にすることにより、電池用材料設計の指針が構築でき、高速・大容量・高エネルギー効率の電池が実現する。加えて、本研究手法は燃料電池をはじめとする各種イオニクスデバイスに適用可能であることから、デバイス特性向上に向けた波及効果が大きい。

3. 研究の方法

大別して二つの研究に取り組んだ。

(1) RBSとNRAによる電圧印加下の固体電解質内におけるLiイオン濃度分布測定

RBS と NRA 測定は、試料を加工することなくそのままの形、かつ、非破壊で内部の軽元素組成分析を行うことができる。この特徴から、固体電解質内部における真のイオン分布を測定することができる。薄片状固体電解質の両面に Ni 電極薄膜を形成し、固体電解質内における印加電圧に依存した Li イオン分布を測定した。

(2) 中性子反射率測定による全固体 Li 電池の Li イオン分布 operand 測定

本研究では、電池動作下中性子反射率測定により固体電解質と電極が形成する界面における Li 濃度の深さ分布の解明を目指した。電池動作による界面層の変化や形成過程、厚みを解明することが期待される。

固体電解質基板の片面に正極、もう一方の面に負極を成膜して、電池動作しつつ中性子反射率法測定を行い、Li イオン濃度分布を決定した。

4. 研究成果

(1). 電圧印加 RBS/NRA 測定

LAGP($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$) 基板 (豊島製作所製)両面に、Li との反応性が低い Ni を成膜し、 $\pm 5\text{V}$ の電圧を印加しながら RBS と NRA 測定を行った。

その結果、電圧を印加すると、Ni 電極と LAGP との界面近傍では、バルク内部の組成と比べて 40%も Li 組成が低下することがわかった。さらに、その領域は、電極近傍から深さ $8\ \mu\text{m}$ 程度と極めて広い範囲に及んでいる。

同時に、in situ 電気化学測定を行った。すべての実験結果を検討した結果、現在のところ、界面近傍で LAGP が分解しているのではないかと考えている (Sugiyama, Hitosugi *et al.*, in preparation)。

(2) 電圧印加中性子反射率法測定

パルスレーザー堆積 (PLD) 法により LiCoO_2 正極を固体電解質 LICG ((株)オハラ製)研磨基板上に蒸着した。さらに、両面に Cr, Ni 金属をそれぞれスパッタ蒸着し、これを薄

膜電池素子とした。電池素子の界面抵抗を測定すると $6000\ \text{cm}^2$ であり、実際に高抵抗界面が形成されていることを確認した。この電池素子を用いて電池動作下 in-situ 中性子反射率測定を行った。得られた結果を解析し、界面近傍の Li 濃度の深さ分布を算出した。

作製した薄膜電池素子の初期状態、充電状態、放電状態における中性子反射率測定を J-PARC にて行った。そして、得られた結果から算出された Li 濃度の深さ分布を図に示す。初期状態では $5\ \text{nm}$ 程の Li 空乏層が固体電解質側で形成し、Li の濃度が高い層が正極側で形成されていることがわかった。充放電を行うと、厚み $20\ \text{nm}$ 程度のなだらかな Li 濃度分布を持つ層が出現する。この層は、正極と固体電解質が混合した組成の界面反応層と考えられ、充放電に伴う Li 濃度変化が乏しいことから、Li イオン伝導を阻害する高抵抗層である可能性がある。

この結果は高抵抗界面層の厚みとその形成過程を明らかにした初めての例であり、今後、再現性の確認をして確固たる実験結果とする必要がある。

以上、固体電気化学において非常に重要である、固体電解質内部における Li イオン濃度分布を定量的に議論することができた。今後、固体物理の考え方や応用物理で培われてきた計測手法を導入し、さらに研究を深めていく予定である。

中性子反射率測定については、一般財団法人総合科学研究機構 (CROSS) の花島隆泰様、宮田登様、日本原子力研究開発機構の武田全康様にご協力いただきました。お礼申し上げます。

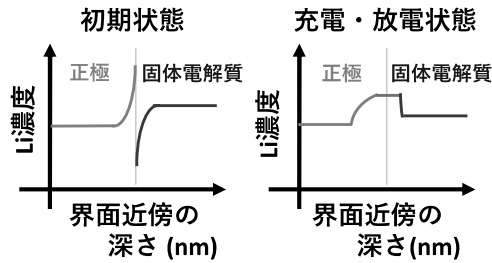


図 中性子反射率測定の結果から得た Li 濃度の深さ分布を示すポンチ絵。中央の細線が、固体電解質と正極界面を示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

1. Ryota Shimizu, Issei Sugiyama, Naoto Nakamura, Shigeru Kobayashi, and Taro Hitosugi

"Pulsed laser deposition of oxide thin films by the fifth harmonic of a Nd:Y3Al5O12 (Nd:YAG) laser"

AIP Advances 8, 095101 (2018).

[学会発表](計 4 件)

1. 杉山 一生, 齋藤 正裕, 宮田 登, 花島 隆泰, 阿久津 和宏, 青木 靖仁, 大塚 祐二, 武田 全康, 清水 亮太, 一杉 太郎

"中性子反射率及び核応分析法による固体電解質中 Li 濃度分布の決定"

第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016 年 9 月 13-16 日 朱鷺メッセ

[図書](計 1 件)

1. 杉山 一生, 齋藤 正裕, 一杉 太郎

"固体電解質中 Li 濃度分布の電圧印加下その場測定"

「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」

技術情報協会 分担執筆 (2017) 394-402

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]

<http://www.apc.titech.ac.jp/thitosugi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一杉 太郎 (Hitosugi, Taro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90372416

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()