

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月21日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04603

研究課題名(和文)二次電池性能向上のための劣化現象および蓄電機構解明の研究

研究課題名(英文) Study on degradation and charging mechanism to develop lithium-ion secondary batteries

研究代表者

高田 啓二 (Takata, Keiji)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：50416939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池内のリチウムイオンの動きを非破壊高分解能で観察する手法 - ひずみイメージング - の研究と、その応用計測とを行った。

体積変化が極めて小さい活物質を塗布した電極の観察では、活物質粒子間の充放電に伴う電解液流動を鮮明に示す画像が取得された。さらに観察を続けると、電解液のドライアウト現象の進行を捉えることができた。

新たな電池として注目されている全固体電池の最重要課題は、界面および粒子間のイオン伝導である。我々は、イオンの吸蔵放出に伴う活物質のエネルギーギャップ変化を、光誘起ひずみイメージングで捉えることにより、活物質-固体電解質界面でのイオン伝導を高分解能で画像化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池のエネルギー密度向上のためには、活物質層を厚くする必要がある。しかし厚い活物質層への電解液の浸透は難しい。さらに、充放電に伴うリチウムイオン移動を円滑に行うためには、活物質層中の電解液の流動が必要である。これらのため、活物質層の厚みは制限されている。従って電解液の浸透と流動のための活物質粒子の分散は重要な技術課題である。

本研究成果は、電解液の活物質層中への浸透と流動を非破壊高分解能計測できる手法を提供するとともに、電解液のドライアウトを捉えられることを実証した。粒子分散の結果を検証し、その検証結果を参考に、さらなる技術改良を行うために不可欠な評価方法を提供したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Non-destructive observation of the migration of Li ions with high spatial resolution is important. Charging and discharging cause changes in volume of electrode materials. Scanning probe microscopy can allow high resolution imaging of these volume changes, which enables us to investigate Li-ion migration without destruction.

Volume changes of LiCoO₂ generated by Li insertion/extraction are very small, 10⁻², and so they hardly appeared in our obtained images. However, the LiCoO₂ particles were imaged as dark portions with no signal, because changes in volume in the interspace were detected. We concluded that electrolyte flux induced by the gradient of Li-ion concentration in the cathode, which was generated by charging/discharging, caused the volume changes in the interspace. Furthermore, we observed dry-out of electrolyte. The electrolyte flux and dry-out are the most important issues for increasing the energy density of batteries.

研究分野：プローブ顕微鏡

キーワード：ひずみイメージング リチウムイオン二次電池 プローブ顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自動車の電動化は喫緊の課題である。その実現のためには、蓄電池のさらなる高エネルギー密度化・高出力化・充電時間短縮・長寿命化・低価格化等が欠かせない。リチウム二次電池のエネルギー密度等の向上は、単純に言えば、如何に多くのリチウムイオンを電極活物質層中に収蔵し、それを放出できるかということにかかっている。一般的な電極活物質は、負極に黒鉛、正極がコバルト酸リチウムであるが、例えば最近シリコンが負極活物質材料として注目を集めている。その特長は、高容量・高負荷特性である。しかし、リチウムイオンを収蔵放出することにより、シリコンは極めて大きな体積変化を生じてしまい、その結果、電解液のドライアウト、集電板からの剥離或はシリコン粒子損傷等のため、十分な寿命が得られていない。これらの障害を克服するためには、劣化現象解明のための計測が欠かせない。一般的には、負荷後の電池を破断し、断面を電子顕微鏡で観察する等で対応しているが、実時間・その場観察ではないために劣化進行の詳細は不明な点が多い。我々は、集電板を介して、電池動作中非破壊で、黒鉛へのリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーションによる体積変化を、黒鉛活物質粒子以下の空間分解能で捉え、活物質中へのイオンの吸蔵放出現象の観察に成功している[“Breathing of Graphite Particles in a Lithium-Ion Battery”, Keiji Takata, *et al.*, Applied Physics Express 5, 047101 (2012)].

2. 研究の目的

本研究では、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質と電解液(固体電解質)界面のリチウムイオン伝導を解明するための非破壊高分解能計測法の研究を行う。これは、従来型の電解液を用いた電池の性能向上に寄与するばかりでなく、近年特に注目されている車載用全固体電池実用化のための重要な研究課題である。

3. 研究の方法

我々が1993年発表の圧電性イメージング以来研究を重ねてきたプローブ顕微法(SPM)応用「ひずみイメージング」を電気化学反応計測に応用した前述の手法を発展させる。電池の充放電に同期した集電板表面変位をSPMで検出・イメージングすることで、リチウムイオン吸蔵放出による電極活物質体積変化を極めて高い検出感度・分解能で捉えることができる。

4. 研究成果

これまでは、電極活物質特にグラファイトへのリチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化をプローブ顕微鏡で検出し、イメージングしてきた。本研究を実施する前までは、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う活物質の体積変化しか捉えることができないと考えていた。

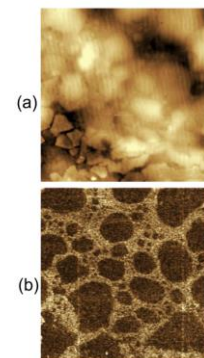
しかし、体積変化が極めて小さい活物質を塗布した電極の観察では、活物質粒子間の電解液流動を鮮明に示す画像が取得された。

図は、リチウムイオン電池のLiCoO₂正極の観察例である(ref. 5)。正極集電板表面をSPMで走査し、その表面形状(a)を取得すると同時に、電池に電流を流すことで発生したひずみを画像化(b)した。

ひずみがほとんど発生しないLiCoO₂粒子は暗い領域として表されている(b)。一方、粒子間では、均一なひずみが検出されている。この測定結果は以下のように考察できる。粒子の隙間を満たす電解液には、充放電によりリチウムイオン濃度変動が発生する。この濃度勾配が電解液流動を引き起こし、その圧力で集電板にひずみが発生した。液体であるので、ひずみは均一である。

電解液のドライアウトが発生すると、ひずみが消失して粒間の明るい部分が粒子同様に暗くなるので、ドライアウト発生位置とその伸張が明瞭に分かった。

固体電解質/活物質界面のイオン伝導については、活物質のバンド構造変化を光学および光誘起ひずみイメージングで捉えた(ref. 4)。光誘起ひずみイメージングとは、光照射で励起される電子正孔対による電氣的歪を捉えることで、半導体のエネルギーギャップを定量的高分解能イメージングする手法である。



(a) 正極集電板表面
(b) 集電板下のLiCoO₂粒子と粒間の電解液流動 走査領域50μm²

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

1) Hiroshi Kajiyama, Shin Kuboyama, Atsushi Otomo, Hiroki Uyama, Toshihiro Matsuura, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura, Keiji Takata, Kentaro Tomita, Kiichiro Uchino, “VHF Plasma CVD Synthesis of Photochromic ZnO Nanoparticle”, MRS advances, 2019, <https://doi.org/10.1557/adv.2019.80> 査読有

2) Keiji Takata, Sho Nakasugi, Takao Nishino, Ryuma Osaka, and Yuki Matsushita, “Photo-induced strain imaging of semiconductors”, AIP Advances Vol.7 (2017), 10.1063/1.4979922 査読有

3) Keiji Takata, “In-situ imaging of Li intercalation in graphite particles in an Li-ion battery”, Journal of Microscopy, 2017, 10.1111/jmi.12533 査読有

- 4) Ryuma Osaka, Yuki Matsushita, Kenta Kita, and Keiji Takata, “High-resolution imaging of Li-ion migration at the interface of $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and solid electrolyte in an all-solid-Li-ion battery”, J. Vac. Sci. Technol. B 35, (2017), 04E102, <http://dx.doi.org/10.1116/1.4987151> 査読有
- 5) Yuki Matsushita, Ryuma Osaka, Kenta Butsugan, and Keiji Takata, “Strain imaging of a LiCoO_2 cathode in a Li-ion battery”, The Journal of Chemical Physics 145, (2016), 10.1063/1.4962833 査読有

〔学会発表〕(計 20 件)

- 1) 水野 凌, 永山 晶子, 中西 泰紀, 大坂 隆馬, 高田 啓二「光誘起ひずみイメージングによる電極活物質/固体電解質界面のイオン移動観察」電気化学会第 86 回大会 2019 年
- 2) 永山 晶子, 水間 淳平, 中西 泰紀, 高田 啓二「全固体リチウムイオン電池の電極活物質/固体電解質界面のイオン移動」電気化学秋季大会 2018 年
- 3) 水間 淳平, 永山 晶子, 中西 泰紀, 高田 啓二「 $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極リチウムイオン二次電池のひずみイメージング」電気化学秋季大会 2018 年
- 4) Keiji Takata, “In-situ imaging of electrolyte flux in a Li-ion battery”, 2nd Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology (CAT 2018), 2018.
- 5) Keiji Takata, Yuki Matsushita, Ryuma Osaka, Kenta Kita, “Strain imaging of electrode materials in a Li-ion battery”, The Microscience Microscopy Congress 2017, 2017.
- 6) 平田 晃規, 中西 泰紀, 宮内 弘太郎, 柴田 恭摩, 高田 啓二「リチウムイオン二次電池の電極活物質中の電解液挙動」2017 年電気化学会秋季大会
- 7) 中西 泰紀, 平田 晃規, 宮内 弘太郎, 柴田 恭摩, 高田 啓二「ひずみイメージングによるリチウムイオン二次電池の非破壊高分解能計測」2017 年電気化学会秋季大会
- 8) 柴田 恭摩, 平田 晃規, 今中剛至, 松下友紀, 山本翔平, 中西泰紀, 高田啓二「 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極リチウムイオン二次電池のひずみイメージング」第 64 回応用物理学会春季学術講演会 2017 年
- 9) 平田 晃規, 中西泰紀, 柴田 恭摩, 今中剛至, 松下友紀, 大坂隆馬, 高田啓二「 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極活物質の Li 吸蔵放出の観察」第 64 回応用物理学会春季学術講演会 2017 年
- 10) 中西泰紀, 山本翔平, 今中剛至, 松下友紀, 大坂隆馬, 高田啓二「リチウムイオン二次電池集電板内のひずみ拡散の考察」第 64 回応用物理学会春季学術講演会 2017 年
- 11) Keiji Takata, Yuki Matsushita, Ryuma Osaka, Kenta Kita, “Strain imaging of electrode materials in a Li-ion battery”, Microscience Microscopy Congress (mmc2017), 2017.
- 12) K. Nakayama, Y. Matsushita, R. Osaka, K. Butsugan, Y. Okuno, and K. Takata, “Strain imaging of a LiCoO_2 Cathode in a Li-ion Battery”, The Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2016), 2016.
- 13) Y. Okuno, K. Butsugan, Y. Matsushita, R. Osaka, K. Nakayama, and K. Takata, “Imaging of dry-out in a LiCoO_2 Cathode in a Li-ion Battery”, The Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2016), 2016.
- 14) Y. Matsushita, R. Osaka, K. Butsugan, K. Nakayama, Y. Okuno, and K. Takata, “High-Resolution Observation of Electronic Properties of an Anode Material in a Lithium-Ion Battery”, The Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2016), 2016.
- 15) R. Osaka, Y. Matsushita, and K. Takata, “High-Resolution Observation of Electronic Properties of a Cathode Material in a Lithium-Ion Battery”, The Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2016), 2016.
- 16) 大坂隆馬, 今中剛士, 山本翔平, 上山晴也, 福島宇宙, 高田啓二「全固体リチウムイオン二次電池の電極活物質のひずみイメージング」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016 年
- 17) 松下友紀, 中山慶祐, 中西泰紀, 柴田恭摩, 高田啓二「ひずみイメージングによる全固体リチウムイオン二次電池の非破壊イオン移動計測」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016 年
- 18) Keiji Takata, “Imaging of deformation of a polypropylene separator due to immersion in electrolyte or due to heating in a Li-ion battery”, The 16th European Microscopy Congress (emc2016), 2016.
- 19) 大坂 隆馬, 松下 友紀, 佛願 建太, 高田 啓二「リチウムイオン二次電池シリコン負極のひずみイメージング」第 63 回応用物理学会春季学術講演会 2016 年
- 20) Keiji Takata, Mitsuhiro Okuda, and Ryota Tamura, “Strain imaging of graphite particles at the anode of a Li-ion battery”, International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2015.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況（計 0件）

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：内野 喜一郎

ローマ字氏名：Uchino, Kiichiro

所属研究機関名：九州大学

部局名：総合理工学研究院

職名：教授

研究者番号（8桁）：10160285

研究分担者氏名：梶山 博司

ローマ字氏名：Kajiyama, Hiroshi

所属研究機関名：徳島文理大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号（8桁）：80422434

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。