

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04894

研究課題名(和文) 酸化物系固体電解質上における合金負極薄膜の充放電過程の解明

研究課題名(英文) Understanding the Charge-Discharge Processes for Alloy Negative Electrode Thin Films on Oxide Solid Electrolytes

研究代表者

本山 宗主 (Motoyama, Munekazu)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：30705752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、リン酸リチウムオキシナイトライドガラス(LiPON)固体電解質上におけるLiとAuの合金化過程をその場観察し、核生成後のLiが一部Au中に再溶解することを明らかにした。次に、その場SEM観察によって、TaドーパしたLi₇La₃Zr₂O₁₂(LLZT)を研磨すると、研磨した表面からはLiが析出しなことを明らかにした。また、LLZTを酸に短時間浸漬させると表面の研磨層(ダメージ層)を除去できることがわかった。酸でエッチングしたLLZT表面は溶融Liに対し高い濡れ性を示した。Liの析出溶解サイクル試験を行ったところ、酸でエッチングしたLLZTは高い安定性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物系無機固体電解質上で起こるLiとAuの合金化反応は、その初期において、面内の合金組成が極めて不均一であることを明らかにした。また、Liが核生成した直後には、一部のLiがLi-Au合金中へ再溶解することを明らかにした。これは、動的観察を通じて初めてとらえることができた現象であり、合金化反応に対する理解を新たにさせる観察結果であった。本研究で用いたその場走査型電子顕微鏡観察(SEM)技術は、合金負極材料の充放電過程を解析する上で有効であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：In-situ observations of the alloying process of Li and Au on lithium oxynitride glass (LiPON) electrolytes using scanning electron microscopy (SEM) revealed that Li partly re-dissolved in Au after the Li nucleation. Moreover, in-situ SEM observations revealed that no Li was grown from Ta-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZT) surfaces polished with SiC papers. It was also found that immersing a LLZT pellet in an acid aqueous solution for a short period of time removed the damaged layer on the surface that resulted from SiC polishing. The acid-etched-LLZT surface showed high wettability with molten Li, and acid-etched LLZT showed Li plating/stripping cycles with high stability.

研究分野：電気化学

キーワード：全固体型Li電池 走査型電子顕微鏡 その場観察 合金負極 Li金属負極

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代型二次電池の開発が期待されている中、Li イオン電池を構成する有機電解液を Li イオン伝導性の無機結晶やガラス材料(無機固体電解質)に置き換えた全固体型 Li 電池が注目されている。全固体型 Li 電池の負極活物質として Si や Sn などの合金負極が挙げられる。合金負極は、合金・脱合金化反応 [$x\text{Li}^+ + xe^- + \text{Me} \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{Me}$ (Me = Si, Sn etc.)] を通じ、比較的低い電位で Li イオンを吸蔵・放出するため、負極活物質として期待される。合金負極を用いれば、インサレーション電極と同様に、Li イオンを負極活物質 (Si, Sn) 内に吸蔵できるため、Li 金属が活物質外へ成長することがない。しかも、Si の重量比容量は黒鉛負極の 10 倍近い値を有する (Si と C₆ の重量比容量は、それぞれ 4200 mAh g⁻¹ と 372 mAh g⁻¹)。したがって、固体電池に限らず、有機電解液を用いた Li イオン電池の分野においても合金負極は次世代型負極材料として盛んに研究されている。

合金負極を実用化する上で最も大きな課題は、充放電反応にともなう数百%の体積変化に起因した負極活物質の微粉化や剥離を防ぐことである。合金・脱合金化サイクルにともなう膨張収縮の繰り返しによって、負極自身が剥離し、電気的接触を失い、容量の低下を招く。

無機固体電解質上において合金負極が剥離するメカニズムを理解できれば、合金負極を厚膜化するための指針が得られる。亀裂の発生や膜の剥離は局所的に進展する現象であるため、始状態から破壊に至るまでの過程を動的に観察できれば有効な解析手段となる。したがって、合金薄膜を無機固体電解質上に成膜し、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって、Li との合金・脱合金化過程をその場観察すればよい。また、その場観察によって膜の変形の時間変化を測定し、有限要素法を用いて、各時刻における応力分布を求めれば、弾性変形から脆性破壊に至るまでの力学的プロセスを理解できる。

2. 研究の目的

(1) 酸化物ガラス電解質上における Si 薄膜表面のその場 SEM 観察

作製した電解質上の Si 薄膜が、SEM 内において、文献値に近い電位で Li と合金・脱合金化反応を示すことを確認する。次に、充放電反応中の Si 薄膜表面をその場観察する。充放電反応中の Si 表面の二次電子像と反射電子像を同時に撮影し、表面の凹凸コントラスト(体積変化)と原子番号コントラスト(Li 組成)の動的変化を撮影する。

(2) Si 薄膜“断面”のその場 SEM 観察と Si 薄膜中の電子伝導経路の可視化

Si 負極は体積の膨張収縮を繰り返す内に微粉化し、電気的接触を失う。この研究計画で用いる全固体セルでは、まず Si/LiPON 界面で剥離が生じると予想される。Si/LiPON 界面におけるクラック生成は表面から観察できない。そこで Si 薄膜を断面からその場観察し、微粉化、剥離現象の発生機構を明らかにする。また、EBIC 法を用いて剥離により容量が低下した後の Si 薄膜内部の電流経路を可視化する。

(3) 有限要素法を用いた応力分布解析と観察結果の比較

有限要素法を用いてその場観察から得た体積変化の結果をもとに Si 薄膜中の応力分布を解析する。応力がどのような過程で局所的に増大し、クラック生成につながるのか、その機構を解明する。

3. 研究の方法

Pt, Au, Si 表面を観察する実験では、Li イオン伝導体である Li_{1+x+y}Al_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂ (AG-01, 株式会社オハラ) シートの両面に、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて LiPON ガラス電解質を成膜し、LiPON/LATP/LiPON 積層体を作製した。LiPON/LATP/LiPON 積層体の一方の LiPON 表面に Pt, Au, Si 薄膜をパルスレーザー堆積法もしくは RF マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。さらに、反対側の LiPON 表面に、対極として Li の薄膜を真空蒸着し、全固体型 Me/LiPON/LATP/LiPON/Li セル (Me = Pt, Au, Si) を作製した。作製後の試料は、不活性雰囲気の状態を維持したまま SEM (VE-9800, 株式会社キーエンス, SU8030, 株式会社日立ハイテク) 内に導入した。SEM ステージには外部からリード線を導入し、SEM 内部でも電気化学測定が行えるよう改造した。

別の実験は、Ta をドープした Li₇La₃Zr₂O₁₂ (Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂: LLZT) を固体電解質として使用した。なお、Cu や Li を成膜する直前には、LLZT 表面に形成される Li₂CO₃ や LiOH が含まれる不純物層を除去するために、LLZT 表面をサンドペーパーで研磨した。

4. 研究成果

(1) まず、Si に比べ電子伝導率が高く、測定が容易であると思われる Pt と Au を用いた実験から始めた。そこで、Pt/LiPON/LATP/LiPON/Li 構造の全固体セルを作製し、Pt/LiPON 界面における Li の合金化反応および析出反応をその場 SEM 観察した。図 1 に Pt/LiPON 界面に 100 μA cm⁻² の電流密度で Li を析出させたときの電圧の時間変化を示す。測定開始初期は、電圧が正の値を示した。300 秒を過ぎた付近から次第に電圧が低下し、800 秒で負の電圧ピークを示した。先行研究の結果から、この負の電圧ピークは、Li の核生成を示すことがわかっている。それ以前の電圧が正の値を示す領域は、Li と Pt の合金化反応が起こっていると考えられる。その仮説をもとに組成を計算したところ、Li₂Pt であった。したがって、Li₂Pt の組成を超えると、Pt 集電膜中の Li 濃度が局所的に臨界過飽和度を超え、Li が核生成したと考えられる。

また、図1の測定中に撮影したその場SEM像を図2に示す。画像中のb~pのアルファベットは、図1中の同じアルファベットが示されている時刻で撮影したものである。kの時刻まではPt表面に特に変化は認められなかった。しかし、負の電圧ピーク直後のmでは、微小な粒子が表面に現れている様子が観察される。すなわち、電圧が正の領域ではLiとPtの合金化反応が進行しており、負の電圧領域でLiが核生成するという上記の仮説と一致する観察結果が得られた。

次に、SEMを電界放出型SEM (HITACH SU8030) に変え、Au集電膜の系で実験を行った。このSEMでは、広角反射電子像と低角二次電子像を切り分け、撮像することができる。そこで、Au/LiPON/LATP/LiPON/Liセルを用い、その場反射電子像観察とその場低角二次電子像観察を行った。その結果、LiとAuが合金化する初期において、表面にコントラストの変化が生じることがわかった。すなわち、Au集電膜がLiを吸蔵することでその位置での平均原子番号が減少し、反射電子像で暗く見えたものと考えられる。低角二次電子像の観察でも、反射電子像での輝度が低くなった位置(平均原子番号が小さくなった位置)で、Au表面が膨張する様子が認められた。AuがLiを吸蔵し、体積が膨張したと考えれば、反射電子像の観察結果と一致する。これらの観察から、合金化反応は面内方向にわたって均一に進行するわけではなく、局所的に合金化反応が始まり、その位置から面内方向へ合金領域が拡大する過程を経るとということがわかった。したがって、Siなどの合金負極の膨張収縮過程を詳細に調べる上で、その場反射電子像観察とその場低角二次電子像観察を組み合わせた解析が有用であることが実証できた。

(2) そこでSiでも同様の実験を行なった。LiとAuは、それぞれ原子番号が3と79である。そのため、原子番号が十分離れており、反射電子像観察において二つの元素間に大きなコントラストが生じたと考えられる。一方、LiとSiの原子番号は、それぞれ3と14であり、原子番号の値が近過ぎたため、反射電子像で十分にコントラストが付かなかったものと考えられる。

(3) 本研究の最後に、その場SEM観察技術を用い、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 表面で起こるLiの析出反応について実験を行った。LLZは、Li金属に対し安定な酸化物系固体電解質として近年注目を集めている。本研究では、TaをドープしたLLZ (LLZT) を用いた。LLZ表面には、炭酸リチウム (Li_2CO_3) や水酸化リチウム (LiOH) を含む不純物層が形成される。そのため、LLZTを使用する直前には、乾燥Ar雰囲気中のグローブボックス内でSiC研磨紙によって表面を研磨して使用する。しかし、その場SEM観察の結果、SiC研磨によって研磨された表面からは、Liが析出しないことがわかった。一般に、セラミックスを研磨すると、表面に欠陥を大量に含んだダメージ層が形成されることが知られている。LLZTの表面にも研磨時にダメージ層が形成されたと考えられる。そこで、われわれは、いくつかの手法を検討した結果、酸水溶液に浸漬させることがダメージ層を除去する手法として有効であることを見出した。酸水溶液に浸漬させるため、試料は大気中に出ることになる。したがって、表面には Li_2CO_3 や LiOH がわずかでも生成していると考えられる。また、水溶液に浸漬させると、LLZT表面近傍で Li^+ と H^+ の交換反応が起こることも知られている。これらは、電極とLLZTの界面の抵抗という点では、不利に働く因子であるが、それ以上にダメージ層を取り除いたことによる効果が大きかったと考えられ、 1.0 mol dm^{-3} HCl水溶液に5分間浸漬させたLLZTの表面からは、全面でLiの析出反応が観察された。その場SEM観察技術を駆使した解析を通じ、負極と固体電解質の界面で生じる問題点を明らかにし、課題を解決する方策を見出すことができた。

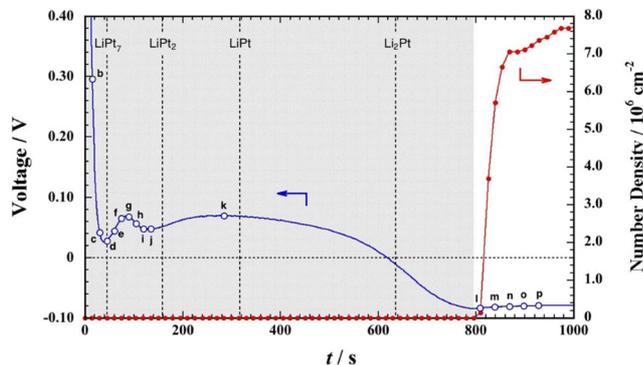


図1. Pt集電膜を用いてLiを析出させたときの電圧の時間変化 ($100 \mu\text{A cm}^{-2}$) と析出Liの数密度の時間変化.

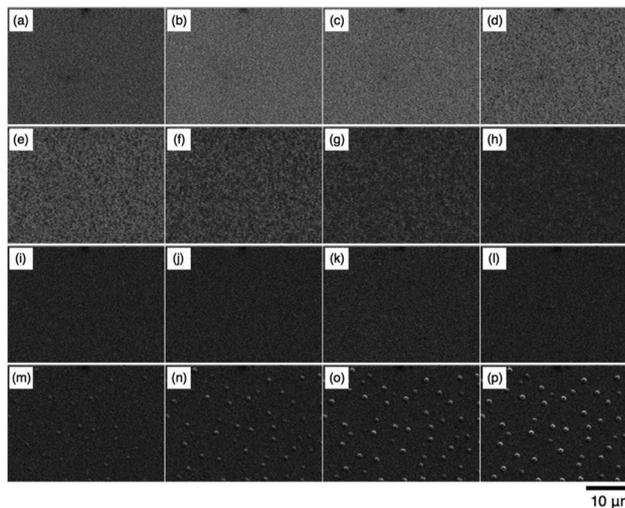


図2. 図1の測定時にその場観察したPt集電膜表面のSEM像.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Munekazu Motoyama, Makoto Ejiri, and Yatutoshi Iriyama	4. 巻 165
2. 論文標題 In Situ Scanning Electron Microscope Observations of Li Plating/Stripping Reactions with Pt Current Collectors on LiPON Electrolyte	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A1338-A1347
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2.0411807jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Munekazu Motoyama, Yuki Tanaka, Takayuki Yamamoto, Nobuo Tsuchimine, Susumu Kobayashi, and Yasutoshi Iriyama	4. 巻 2
2. 論文標題 The Active Interface of Ta-Doped Li ₇ La ₃ Zr ₂₀ 12 for Li Plating/Stripping Revealed by Acid Aqueous Etching	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6720-6731
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.9b01193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 本山宗主、山本貴之、入山恭寿	4. 巻 89
2. 論文標題 全固体Li電池の高性能化に向けた固体電解質の短絡機構の解明	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 213-217
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11470/oubutsu.89.4_213	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計44件（うち招待講演 9件 / うち国際学会 23件）

1. 発表者名 Munekazu Motoyama
2. 発表標題 In-Situ SEM Studies on Li Plating/Stripping Reactions on Oxide Solid Electrolytes
3. 学会等名 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Munekazu Motoyama
2. 発表標題 In Situ Scanning Electron Microscope Observations of Li Plating/Stripping Reactions on Oxide Solid Electrolytes
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本山宗主
2. 発表標題 酸化物系全固体リチウム電池のためのリチウム金属負極に関する研究
3. 学会等名 平成30年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Munekazu Motoyama, Takayuki Yamamoto, and Yasutoshi Iriyama
2. 発表標題 In-Situ SEM Studies on Electrochemical Li Nucleation, Growth, and Dissolution in Oxide Solid Electrolyte Systems
3. 学会等名 44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Munekazu Motoyama, Takayuki Yamamoto, and Yasutoshi Iriyama
2. 発表標題 In-Situ SEM Studies on Li Plating/Stripping Reactions on Oxide Solid Electrolytes
3. 学会等名 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 本山宗主、入山恭寿	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 13
3. 書名 全固体電池基礎理論と開発最前線, 第9章: 無機固体電解質上のLiの析出溶解反応のin-situ SEM観察	

1. 著者名 本山宗主、入山恭寿	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 12
3. 書名 全固体リチウム電池の開発動向と応用展望, 第8章: 酸化物系無機固体電解質を介したLi金属の析出溶解機構	

〔産業財産権〕

〔その他〕

名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻入山・本山研究室ホームページ https://www.google.com/search?client=safari&rls=en&q=入山研&ie=UTF-8&oe=UTF-8
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----