

令和元年6月14日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18347

研究課題名（和文）ナノ電位計測手法を用いた固体電解質中の非平衡電荷領域の計測

研究課題名（英文）Advanced electrical potential measurement for nonequilibrium charged space in solid electrolyte

研究代表者

増田 秀樹（Masuda, Hideki）

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：10707996

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：全固体型リチウムイオン電池の課題である低出力密度の要因のひとつとして、電極-電解質界面での高いイオン伝導抵抗が挙げられる。この抵抗には、界面に形成する空間電荷層が関与していると考えられる。本研究ではこの界面近傍の電位とリチウム量を断面計測する新しい表面分析手法を開発し空間電荷層の知見を得ることを目的とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、全固体リチウムイオン二次電池の複合正極材料において、充放電前後での電位やリチウム分布の変化をナノスケールで可視化することに成功しました。全固体リチウムイオン二次電池の実用化に向けて壁になっていた、電極と電解質の界面における高い抵抗の原因解明につながると期待されます。本研究の手法は、多くの全固体リチウムイオン二次電池の評価へ応用可能です。また、電池の高性能化に向けた界面設計のみならず、電池劣化要因の解析など、様々な電池解析技術への応用が期待されます。

研究成果の概要（英文）：One of the causes of low power density, which is the problem of all solid lithium ion batteries, is high ion conduction resistance at the electrode-electrolyte interface. It is considered that this resistance involves the space charge layer formed at the interface. In this study, we aimed to develop a new surface analysis method to measure the electric potential and lithium content near the interface and obtain knowledge of the space charge layer.

研究分野：先端計測

キーワード：電位計測 リチウム計測 固体電解質 ケルビンプローブ ToF-SIMS

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオンバッテリー(LIB)の全固体化にともない、固体電解質の電気化学反応特性の解明が急務になっている。これは、電極 - 固体電解質界面で発生する高いイオン伝導抵抗が、その出力密度を律速してしまうためである。この高いイオン抵抗の要因の1つは、界面に形成する空間電荷層だと報告されているが、未だ議論中である。

電子線ホログラフィーやケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いた断面計測によって、全固体LIBの内部電位分布について報告されている。これらの計測の結果、固体電解質材料にマイクロメートルスケールの広い空間電荷層が存在する可能性が示唆されてきている。このような広い空間電荷層は、電解液を使用したときに電極表面に形成する空間電荷層(ナノメートルオーダー)に比べると非常に大きいため、電極 - 固体電解質界面で発生する高いイオン抵抗の一因の候補と考えられた。このため、界面部の電位分布変化・Liイオン分布変化をナノメートルオーダーに匹敵する高い空間分解能で計測することが求められている。

2. 研究の目的

数十ナノメートルの空間分解能と数十ミリボルトの電位分解能で電位差を計測することができるKPFMに加えて、同程度の空間分解能でLiをマッピングできるTOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析)を用いて、固体電解質中の非平衡な電位分布とLi分布がどのような電気化学反応とともに現れるかを評価する。

3. 研究の方法

本研究では、全固体電池内部の電位・リチウム分布を計測するために、断面KPFMおよび断面TOF-SIMS法を利用する。そのため、まずはデバイス性能を損なうことなく、電池内部を平坦な断面として露出させる技術を開発する。さらに、断面オペランド計測のためのKPFMおよびTOF-SIMS計測系を構築する。その後、全固体電池の動作(充放電)を行いながら、様々な充電状態・セル電位での計測を系統的に行う。特に、充放電中の局所電位の変化をKPFM計測し、その変化から充電電流へ寄与する粒子の特定などを行い、複合電極中の各粒子の動作を明らかにする。また、充放電によるリチウム量の変化をTOF-SIMS計測し、電位変化とリチウム変化の対応を取得する。すなわち、電池電流を与えると考えられる局所電位変化と、それが実際にリチウムの動作によって起こる現象であるかどうかを裏付け、全固体電池の複合電極で起こっている現象を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 断面作製技術の確立

大気非暴露 Ar イオンクロスセクションポリッシャー(CP)を用いた電池の断面化手法を開発した。これにより、デバイスの動作・性能を保ったまま、断面試料を作製できるようになり、オペランド計測の分解能・精度向上に大きく寄与した。図1に、ある全固体電池を切断・CP研磨した際の充放電容量密度の比較を示す。初回の不可逆容量にはロットによるばらつきがあるため、相違が見られているが、ここに示す $\sim 0.5C$ レートでの充放電では面積当たりのサイクル容量や充放電電位は概ね一定であることがわかる。

(2) KPFM 計測系の確立

走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いた電位計測手法については、高度化の結果として計測速度が5倍に向上した。また、図2に示すようなほぼ100%の定量性に加え、高い精度($\pm 10mV$ のノイズレベル)と最高で $\sim 7nm$ の空間分解能が得られた。これらにより、全固体電池の充放電過程を分単位で時間分解し、充放電電位の分布変化を検出する性能を達成している。

また、このKPFM装置を循環精製型のグローブボックスに対応させた。これにより、従

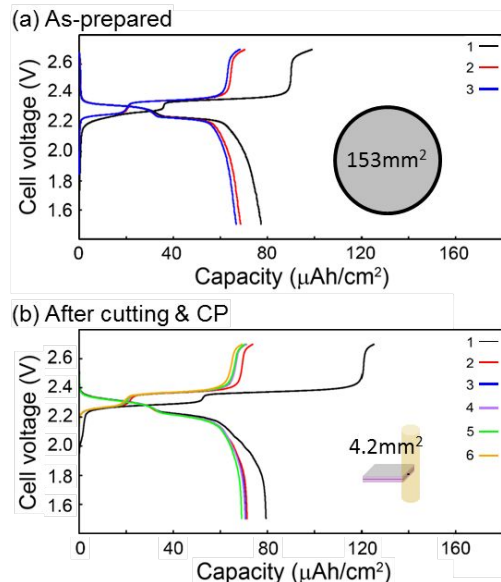


図1 断面化電池の面積当たりの充放電特性。(a)合成後、(b)切断・研磨後。

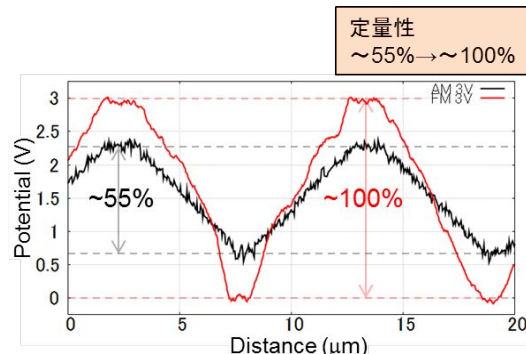


図2 電位計測手法の定量性の向上

来の窒素雰囲気下、露点-40、酸素濃度 20ppm 未満程度からアルゴン雰囲気下、露点-80、酸素濃度 1ppm 未満へと大気非暴露環境制御が強化された。今後、測定の対象により多くの固体電解質を使用できるようになった。

(3) ToF-SIMS 計測系の確立

飛行時間型二次イオン質量分析 (ToF-SIMS) 装置に、大気非暴露試料搬送システムと装置内電池充放電機構を導入し、高い感度でリチウムイオン量の変化を計測できる新しいその場観察手法として確立した。

(4) 固体電池中の Li 分布変化その場計測

開発したその場 ToF-SIMS 法を用いて、全固体電池中の合材正極中のリチウム分布変化を観察した。電池の構成を図 3 (a) に示す。LiCoPO₄、Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ (LATP)、Pd から構成されたモデル合剤電極を用いた。電池を ToF-SIMS の測定室内で充放電し (図 3 (b))、充放電の前後で ToF-SIMS 測定を行いリチウムの二次イオンピークの強度を比較した。図 3 (c) には同一視野で測定した充電状態毎の Li マッピングを示す。枠線で輪郭を示した LiCoPO₄ 粒子の箇所では、充放電による Li 強度の減増が見られる。

図 3 (d) には、LiCoPO₄ および LATP 上で測定した Li ピーク強度を規格化し、充電状態毎の変化を示した。LiCoPO₄ の Li 強度は充放電に対応する繰り返し変化を示した。LATP の Li 強度は、初回充電時に減少している。このことから、合材正極中の LATP では初回充電時に Li が減少していることが明らかになった。この結果は、従来より KPFM によって測定した電位の上昇と対応する。固体電解質の電位の変化が実際に Li 量の減少によって引き起こされていることを明らかにした。

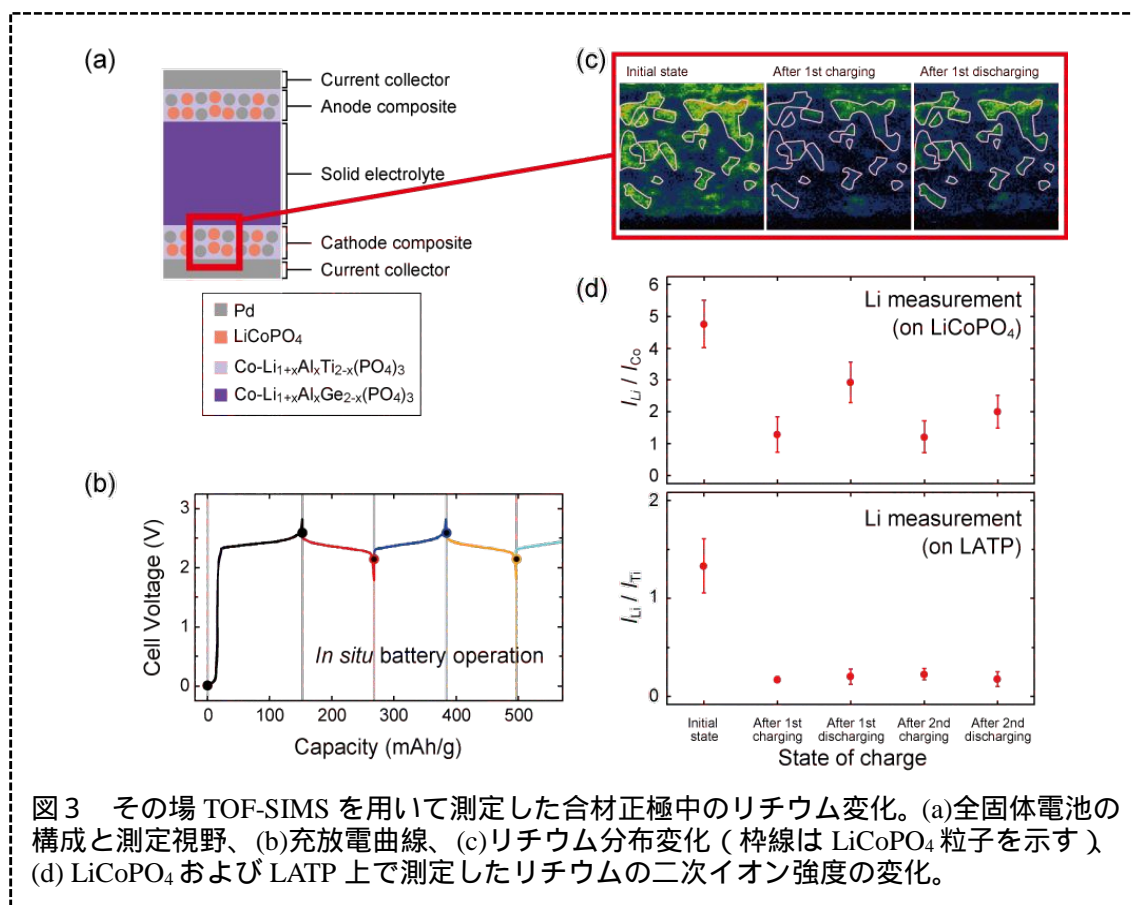


図 3 その場 TOF-SIMS を用いて測定した合材正極中のリチウム変化。(a)全固体電池の構成と測定視野、(b)充放電曲線、(c)リチウム分布変化 (枠線は LiCoPO₄ 粒子を示す) (d) LiCoPO₄ および LATP 上で測定したリチウムの二次イオン強度の変化。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Hideki Masuda, Nobuyuki Ishida, Yoichiro Ogata, Daigo Ito, and Daisuke Fujita, “Li Distribution Measurement on All-solid-state Lithium Ion Battery Using *In Situ* Battery Operation Combined with ToF-SIMS”, *Materia Japan*, **57** (2018) 600, 査読有
DOI: 10.2320/materia.57.600

Hideki Masuda and Daisuke Fujita, “Hardness Measurement on Inclusions in Spheroidal Graphite Cast Iron”, *Materia Japan*, **57** (2018) 599, 査読有
DOI: 10.2320/materia.57.599

Hideki Masuda, Nobuyuki Ishida, Yoichiro Ogata, Daigo Ito, and Daisuke Fujita, “*In*

situ visualization of Li concentration in all-solid-state lithium ion batteries using time-of-flight secondary ion mass spectrometry”, *Journal of Power Sources*, **400** (2018) 527-532, 査読有
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.040

〔学会発表〕(計 12 件)

石田暢之、増田秀樹、藤田大介、“走査型プローブ顕微鏡による電位分布の動的観察：全固体リチウムイオン電池の評価”、NIMS 先端計測シンポジウム 2019 (招待講演)、NIMS、3月7日 (2019). 0-6
石田暢之、増田秀樹、“SPM 解析事例 断面 KPFM による全固体 LIB の解析”、第 5 回電池材料解析 WS、NIMS、11月8日 (2018). P-22
増田秀樹、石田暢之、“大気非暴露 CP 解析事例 全固体 LIB の断面化処理とオペランド解析事例”、第 5 回電池材料解析 WS、NIMS、11月8日 (2018). P-4
増田秀樹、“全固体電池断面における電位・リチウム分布のオペランド計測”、第 130 回先端計測オープンセミナー (招待講演)、NIMS、9月28日 (2018).
増田秀樹、“多機能走査型プローブ顕微鏡による鋳鉄中の球状黒鉛の解析”、第 2 2 回関西鋳造懇話会 (招待講演)、関西大学、7月26日 (2018).
Hideki Masuda, Nobuyuki Ishida, Yoichiro Ogata, Daigo Ito, and Daisuke Fujita, “Operando Visualization of Li Distribution and Electrical Potential Distribution in All-Solid-State LIB”, MI・計測 合同シンポジウム、NIMS、3月8日 (2018).
増田秀樹、石田暢之、“SPM 解析事例：断面 KPFM による全固体 LIB の解析”、第 4 回電池材料解析 WS、NIMS、11月27日 (2017).
増田秀樹、“断面 KPFM を用いた全固体 LIB のその場電位計測”、第 4 回電池材料解析 WS (招待講演)、NIMS、11月27日 (2017).
増田秀樹、石田暢之、小形曜一郎、伊藤大悟、藤田大介、“全固体型 LIB の断面における Li 分布変化計測”、第 58 回電池討論会、福岡国際会議場、11月16日 (2017)3C06.
Hideki Masuda, Nobuyuki Ishida, Yoichiro Ogata, Daigo Ito, and Daisuke Fujita, “Charging-induced Changes in Li Distribution at Cathode Composite Electrode of All-solid-state Li-ion Batteries Visualized by Cross-sectional Operando Analysis”, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, 6pB1, 10月22-26日 (2017).
増田秀樹、“ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた全固体型リチウムイオン電池の内部電位計測”、平成 29 年度第一回かけはし研究会 (招待講演)、筑波大学、8月28日 (2017).
増田秀樹、“走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた全固体型リチウムイオン電池の内部電位分布のオペランド断面計測”、102nd AMCP Open Seminar (招待講演)、NIMS、7月10日 (2017).

〔図書〕

なし

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

<https://nclsmassu.wordpress.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

研究分担者氏名：増田 秀樹 (MASUDA, Hideki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：10707996

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。