

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15667

研究課題名(和文) 全固体リチウムイオン電池用固体電解質におけるリチウム析出現象のメカニズム解明

研究課題名(英文) Investigation of the mechanism of Li plating in solid electrolyte for all solid state lithium ion batteries

研究代表者

木村 勇太 (Yuta, Kimura)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60774081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：全固体リチウムイオン電池は、高い安全性、高容量・高出力化が期待できる、次世代型蓄電池の一つである。しかしながら、負極にリチウム金属を用いた場合、通電時に固体電解質の粒界にリチウムが析出し、正極に達して短絡が生じることが問題となっている。そのため、固体電解質におけるリチウム析出のメカニズムを理解し、それを予測・抑制する方法を確立することが必要である。本研究では、固体電解質におけるリチウム析出のメカニズムを理解することを目的とし、固体電解質内のリチウム析出を可視化する手法の開発を行った。それにより、全固体電池のリチウム析出挙動やそれに伴う微構造変化を捉える技術の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した技術は、全固体電池の固体電解質におけるリチウム析出挙動を直接観察し、そのメカニズムを理解する上で、有用な手段の一つとなりうる。それに加え、本技術は、全固体電池をはじめとする様々な電気化学デバイス内の微構造および電気化学反応の分布の両方を、三次元的かつオペランドで分析することを可能とする。そのため、これらのデバイスの高性能化・長寿命化に貢献できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：All solid state lithium ion batteries (ASSLIBs) are expected to be one of the next generation energy storage devices because of their potentials to achieve higher safety, higher energy and power densities. However, Li-plating in solid electrolytes during (dis)charging hinders the practical application of ASSLIBs. Therefore, precise understanding of the mechanism of the Li-plating is needed. In this study, we aimed to understand the mechanism of the Li-plating in solid electrolytes and developed a technique that is capable of visualizing the Li-plating. The applicant successfully developed the technique that could visualize the Li-plating and accompanying microstructure changes in solid electrolytes.

研究分野：放射光計測

キーワード：電池材料の可視化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全固体リチウムイオン電池は、電解質に難燃性の無機固体電解質を用いるため、高い安全性が期待できるとともに、高容量・高出力化が達成できるとして、実用化が最も有望視されている次世代型蓄電池の一つである。もし、負極にリチウム金属を用いた全固体電池を構成することができれば、従来型の有機電解液を用いたリチウムイオン電池に比べ、体積エネルギー密度で約 70%、重量エネルギー密度で約 40%の向上が見込めると試算されている[1]。しかしながら、負極にリチウム金属を用いて全固体リチウムイオン電池を構成した場合、現行のリチウムイオン電池においてリチウムのデンドライト析出が生じると同様に、通電時に固体電解質の粒界にリチウムが析出し、正極に達して短絡が生じることが報告されている[2]。この問題は、高い出力・容量密度および高い安全性を有する全固体型電池を開発する上で、致命的である。そのため、固体電解質におけるリチウム析出のメカニズムを理解し、それを予測・抑制する方法を確立することが必要不可欠であるといえる。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、固体電解質におけるリチウム析出のメカニズムを理解することを目的とし、固体電解質内のリチウム析出を可視化する手法の開発を行った。

3. 研究の方法

(1) 可視化手法の選択

固体電解質におけるリチウム析出現象を理解するためには、リチウム析出が、いつ、固体電解質のどこで、どのように生じるかを、直接観察することが有効であると考えられる。そのために、既存の研究では、リチウム析出後の固体電解質の破断面観察などが行われてきた[3]。しかしながら、こうした手法では、充電後の 1 時点における状態しか観察できない上に、観察面も特定の断面に限定される。実際の固体電解質におけるリチウム析出現象は、通電時に、固体電解質内部で、3 次元的に生じるものと推定されるため、上記のような手法でリチウム析出現象の全容を理解することは難しいと考えられる。そこで、本研究では、通電時の固体電解質におけるリチウム析出を、3 次元的に可視化する技術として、X 線コンピュータ断層撮影法(X 線 CT 法)に着目した[4]。本手法は、固体電解質内部の状態を、非破壊で観察することができるため、通電時におけるリチウム析出を、3 次元かつオペランドで観察することが、原理的には可能なはずである。また、一部の固体電解質は、リチウム金属との接触時にその界面が変質することが知られている[5], [6]。こうした固体電解質の変質は、固体電解質の機械的特性を局所的に変化させ、クラックの進展やそれに伴うリチウムの析出経路の変化を引き起こす可能性がある。したがって、リチウム析出時の固体電解質の局所的かつ 3 次元的な化学的变化も同時に捉えることができれば、固体電解質におけるリチウム析出現象をより深く理解できると考えられる。そこで研究代表者は、X 線 CT に、化学状態の分析が可能な X 線吸収微細構造法(XAFS 法)を組み合わせた、CT-XAFS 法に着目した[7]。本手法を用いれば、通電時の固体電解質内部のリチウム析出およびそれに伴う固体電解質の化学的变化を、オペランドかつ三次元で捉えることができると期待される。

(2) 全固体リチウムイオン電池の X 線 CT 測定

本実験は、SPring-8 のビームライン BL37XU で行なった。Si(1 1 1)二結晶分光器で単色化したアンジュレータ光(7.7 keV)を試料に照射し、その透過 X 線を単結晶シンチレータ(Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂)で可視光に変換した。可視光を 10 倍の光学レンズに通したのち、二次元検出器(ORCA-Flash 4.0, 浜松ホトニクス株式会社)で記録することで、試料の 2 次元 X 線透過像を得た。以上の測定を、試料回転角度: -65 ~ 65 度、角度ステップ: 0.1 度、撮像時間: 20 msec の条件で試料を回転させながら行うことで、各回転角度における 2 次元 X 線透過像を得た。さらに、試料を光軸に置かない状態で測定を行うことで、各エネルギーにおける I_0 像を、加えて、試料に X 線を入射しない状態で測定を行うことで 2 次元検出器のダーク像を取得した。これらの画像を使い、ランベルト・ベールの法則にしたがって、各回転角度における 2 次元 X 線吸収係数像(μ)を得た。さらに、これらを OS-EM 法を用いて再構成することで試料の 3 次元 X 線吸収係数像を得た。本実験セットアップにおける計測領域は約 500 × 500 × 50 μm 、ピクセルサイズは 0.65 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ であった。

(3) 全固体リチウムイオン電池の CT-XAFS 測定

上述の条件で、入射 X 線のエネルギーを 0.1 eV 刻みで変化させながら X 線 CT 測定を繰り返すことで、各エネルギーにおける試料の 3 次元 X 線吸収係数像を得た。以上のようにして得た各エネルギーにおける 3 次元 X 線吸収係数像をもとに、各ボクセルにおける X 線吸収係数を入射 X 線のエネルギーの関数としてプロットすることで、ボクセルごとの XAFS スペクトルを取得した。十分に解析に耐えうる S/N を確保するために、6 × 6 × 6 ボクセルの信号を積算することで、各局所部位の XAFS スペクトルを得た。本研究における CT-XAFS 解析の空間分解能が約 3 μm 、一回の CT-XAFS 測定に要する時間が約 25 ~ 35 分であった。

4. 研究成果

正極に LiCoO_2 (LCO) および $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ (LCBO) の合剤電極、固体電解質に LCBO、負極に Li 金属を用いてモデル全固体電池を構成し、充放電時の全固体電池の X 線 CT 測定を行った。しかしながら、リチウム析出と見られる現象を観察することはできなかった。これは、本測定の間隔分解能(約 3 μm)が不十分であったこと、および Li の X 線吸収係数が小さく、空隙や固体電解質(LCBO)との区別をつけることが難しかったことが一因と考えられる。そこで、まずは、電池材料に十分な大きさがあり、かつ X 線吸収係数に有意に差がある場合は、X 線 CT により異なる電池材料の判別が可能か否かについて検討を行うこととした。そのために、同モデル全固体電池の合剤電極(活物質:LCO、固体電解質:LCBO)を対象に X 線 CT 測定を行った。その結果、Co-K 端前後のエネルギーでそれぞれ X 線 CT 測定を行い、その差分を取ることで、Fig. 1(a)に示すように、活物質と固体電解質および空隙を区別できることが明らかになった[8]。本図において、グレーで着色した部分は活物質が存在する領域を、無色の領域は固体電解質または空隙が存在する領域を示している。この図を見ると、活物質が存在する領域の大きさは、活物質の平均粒径(10 μm)に比べて数倍程度大きく、合剤電極内で活物質が凝集して存在していることがわかる。さらに、同モデル全固体電池を、Fig. 1(b)に示したように 0.1C で充放電し、その際の活物質の充電状態の変化を CT-XAFS 測定によって評価した。Fig. 1(a)右に示した活物質凝集部の、充電時における充電状態の変化を Fig. 1(c)に示す。この図に示したように、Co-K 端の XAFS スペクトルを計測し、Co の価数変化を追うことで、活物質の充電状態の 3 次元的な分布およびその充放電時の変化を評価することに成功した。以上のように、X 線 CT および CT-XAFS は、電池材料の空間的分布、および化学状態の 3 次元的な分布を評価する上で、ある程度有効な手法であることが示された[8], [9]。しかしながら、固体電解質のリチウム析出を観察するためには、より空間分解能を向上させる必要があることが示唆された。そこで、キャピラリコンデンサ、フレネルゾーンプレート等により構成された拡大光学系を用い、結像型 CT により CT-XAFS 測定を行える手法の開発を行なった。さらに、ナノ秒レーザーやイオンミリングなどの微細加工技術を用いて、観察試料を加工することで、完全 CT による 3 次元像の取得を可能とし、より高い空間分解能を有する X 線 CT 測定および CT-XAFS 測定を行うことを可能とした。これにより、より高い空間分解能(約 100 nm)で、より精度の高い全固体電池の 3 次元像を得ることに成功した。Fig. 2(a)に示したように、本手法によりモデル全固体電池の合剤電極の測定を行うことで、合剤電極内の活物質粒子、固体電解質粒子、およびそれらの粒界の分布を確認することができた。さらに、同じ実験セットアップで CT-XAFS 測定を行うことにより、活物質粒子 1 つ 1 つの化学状態の 3 次元的な分布も捉えることが可能となった(Fig. 2(b))。本技術を用いれば、リチウム析出により固体電解質に生じたクラック等の微構造変化をオペランド観察することができると考えられる。さらに、もしリチウム析出により、析出部分の固体電解質が化学的に変質する場合は、CT-XAFS によりその変化を捉えることで、Li の析出挙動を間接的に追うことができると考えられる。したがって、本研究で開発した技術は、全固体電池のリチウム析出挙動を理解する上で有用な手段の一つとなると期待される。

H. Matsui, N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima, M. Tada, Operando 3D Visualization of Migration and Degradation of a Platinum Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 2017, 9371-9375.

Y. Kimura, M. Fakkao, T. Nakamura, T. Okumura, N. Ishiguro, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Uruga, M. Tada, Y. Uchimoto and K. Amezawa, Influence of Active Material Loading on Electrochemical Reactions in Composite Solid-State Battery Electrodes Revealed by Operando 3D CT-XANES Imaging, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 2020, 7782–7793.

Y. Kimura, A. Tomura, M. Fakkao, T. Nakamura, N. Ishiguro, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Uruga, T. Okumura, M. Tada, Y. Uchimoto and K. Amezawa, 3D Operando Imaging and Quantification of Inhomogeneous Electrochemical Reactions in Composite Battery Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 11, 2020, 3629–3636.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 Kimura Yuta, Tomura Aina, Fakkao Mahunnop, Nakamura Takashi, Ishiguro Nozomu, Sekizawa Oki, Nitta Kiyofumi, Uruga Tomoya, Okumura Toyoki, Tada Mizuki, Uchimoto Yoshiharu, Amezawa Koji	4. 巻 11
2. 論文標題 3D Operando Imaging and Quantification of Inhomogeneous Electrochemical Reactions in Composite Battery Electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3629 ~ 3636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00876	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 Kimura Yuta, Fakkao Mahunnop, Nakamura Takashi, Okumura Toyoki, Ishiguro Nozomu, Sekizawa Oki, Nitta Kiyofumi, Uruga Tomoya, Tada Mizuki, Uchimoto Yoshiharu, Amezawa Koji	4. 巻 3
2. 論文標題 Influence of Active Material Loading on Electrochemical Reactions in Composite Solid-State Battery Electrodes Revealed by Operando 3D CT-XANES Imaging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 7782 ~ 7793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c01186	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuta Kimura, Takashi Nakamura, Koji Amezawa
2. 発表標題 Operando Analysis of All-Solid-State Battery Cathodes Using X-Ray Absorption Spectroscopy Measurements
3. 学会等名 44th International conference and exposition on advanced ceramics and composites (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------