

# 次世代電池内部のリチウムイオンの動きを 充放電中に可視化する技術を開発

一般財団法人ファインセラミックスセンター (JFCC)

パナソニック株式会社

名古屋大学 未来材料・システム研究所

## I【本成果の概要】

一般財団法人ファインセラミックスセンター (以下、JFCC)、パナソニック株式会社 (以下、パナソニック) および名古屋大学は、共同で、走査型透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) <sup>※1</sup> 内で全固体リチウムイオン (以下、Li イオン) 電池を充放電させ、電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy) <sup>※2</sup> と高度画像解析技術 (多変量解析技術) を駆使し、LiCoO<sub>2</sub> 正極内における Li イオンの 2 次元分布を、同一領域で、かつ、定量的に可視化することに世界で初めて成功しました (図 1 参照)。

この観察により、LiCoO<sub>2</sub> 正極内では、Li が不均一に分布しており、充放電中の Li イオンの動きにも影響を及ぼしていることが明らかになりました。また、固体電解質に近い界面近傍では、Li イオンの濃度が低くなっており Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が多く混在していることがわかりました。これにより、Li イオンの移動抵抗が、界面で高くなる原因が明らかになり、次世代電池の実用化に向けて大きく前進することが期待されます。

本成果は 2018 年 8 月 21 日に、米国科学雑誌「Nano Letters」の電子版に掲載されました。

なお、本研究は、日本学術振興会 科学研究費補助金 (JP 17H02792) および文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」(名古屋大学) の支援を受けて行われました。

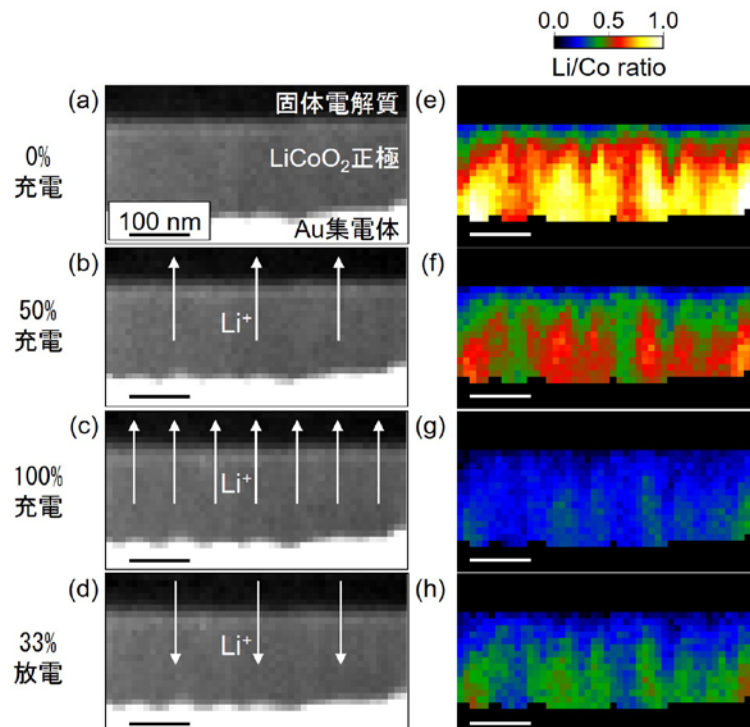


図 1 : LiCoO<sub>2</sub> 正極内部の充放電中におけるイオン濃度分布の変化

(a)~(d) 固体電解質/LiCoO<sub>2</sub> 正極/Au集電体近傍の断面STEM像。それぞれ、0%充電 (充電前)、50%充電、100%充電、33%放電後のSTEM像を示す。(e)~(h) EELSと高度画像解析を用いてマッピングされた(a)~(d)の領域におけるLi分布。(詳細は、次ページ参照)

## II【本研究の詳細】

### ①現状と課題

全固体 Li イオン電池は、一般的に用いられている可燃性の液体電解質の代わりに、不燃性の固体電解質を用いた蓄電池であり、高い安全性、高エネルギー密度など大きな利点があり、将来の電気自動車やハイブリッド自動車への搭載を目的に、世界的に研究開発が活発化しています。高性能な Li イオン電池を開発するためには、正極／電解質／負極内部で、Li イオンをスムーズかつ効率よく移動させることが重要となります。特に、全固体電池の場合は、正負電極／固体電解質界面でのイオンの移動抵抗が、液体電解質を用いた従来の電池と比べて大幅に高いという課題があり、実用化を大きく妨げています。

この課題を解決し、迅速に実用化させるためには、電池内部で Li イオンがどのように動いているのかを視覚的に把握し、それをもとに最適な電池設計を行う必要があります。しかしながら、電池内部の電気化学反応は、電極／固体電解質界面のナノメートル（10億分の1メートル）領域で起こっており、また、Li は軽元素（原子番号3）であるため検出感度が低く、従来の電子顕微鏡技術では、充電／放電中における Li イオンの動きを2次元で捉えることができていませんでした。

### ②研究手法

これまで JFCC が開発してきた、電池を充放電させながらその場で電子顕微鏡観察ができる技術（オペランド観察技術<sup>\*3</sup>）とパナソニックが有する電池技術を、走査透過型電子顕微鏡（STEM）に応用しました。これにより、電池を充放電させながら、電子エネルギー損失分光法（EELS）で2次元のエネルギー損失スペクトルを検出することが可能となりました。このスペクトルには、Li による信号が含まれているため、高度画像解析技術（多変量解析技術）を用いて、微弱な Li の信号をナノメートルスケールで捉えることに成功しました。

この新しい Li イメージング技術を用いて、LiCoO<sub>2</sub> 正極／LASGTP 固体電解質<sup>\*4</sup>／その場形成負極<sup>\*5</sup>からなる全固体 Li イオン電池を充放電させながら、LiCoO<sub>2</sub> 正極内部の Li 分布および遷移元素である Co の価数分布を2次元でオペランド観察しました。

### ③研究成果

図2(a)に、本研究で用いた全固体 Li イオン電池の模式図を示します。固体電解質として、厚さ 50 μm の Li<sub>1+x+y</sub>Al<sub>x</sub>(Ti,Ge)<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub> (LASGTP)（株式会社 OHARA 製）シートを用い、正極材料として LiCoO<sub>2</sub> をパルスレーザーデポジション法により 150 nm 積層させました。その後、スパッタ蒸着法を用いて正極側には Au を、負極側には Pt を集電体として蒸着しました。負極材料は、その場形成負極と呼ばれる特殊な材料を用いています。これは、固体電解質の負極近傍に Li イオンを多量に滞留させ、固体電解質自体を分解することによって負極の作用をさせる電極であります。

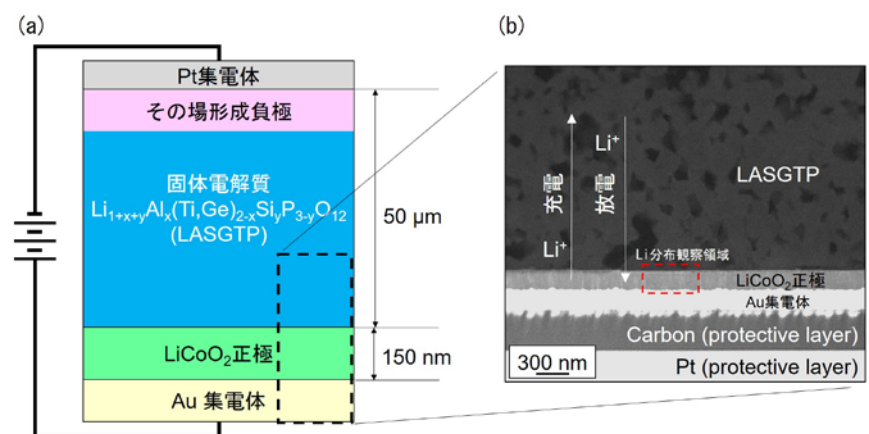


図2：全固体Liイオン電池の模式図と断面の電子顕微鏡画像

(a) 観察に用いた全固体Liイオン電池の模式図。STEM内でAu-Pt集電体間に電圧を印加し、電池反応をさせながら観察を行った。(b) 断面の電子顕微鏡画像(STEM像)。充電時は、LiCoO<sub>2</sub>正極からLiイオンが脱離し、放電時は、イオンがLiCoO<sub>2</sub>正極に戻り挿入される。破線で囲まれた領域のLi分布をSTEM-EELSを用いてオペランド観察を行った。

今回、観察した領域は正極側であり、その断面写真を図 2 (b)に示します。充電時には、 $\text{LiCoO}_2$  正極から  $\text{Li}$  イオンが脱離し負極に移動します。放電時は逆に、 $\text{Li}$  イオンが正極に戻ります。この電池反応が走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 内で起こるように、正負集電体間に電圧を印加し、図 2 (b)の破線で囲まれた  $\text{LiCoO}_2$  正極の領域を EELS で分析しました。

図 3 (a)~(d)に、それぞれ 0% 充電 (充電前)、50% 充電、100% 充電、33% 放電時の STEM 像を示します。グレーの部分が高電圧領域であり、充電時は矢印に示すように  $\text{Li}$  イオンが脱離し、放電時はイオンが戻り正極内に挿入されます。図 3 (e)~(h)に、EELS と高度画像解析技術を用いてマッピングした  $\text{Li}$  分布を示します。充放電に従って、 $\text{Li}$  イオンの脱離/挿入が行われ、その濃度が変化している様子が明確に捉えられています。

また、固体電解質に近い領域 (約 20 nm) では、充電する前から  $\text{Li}$  の濃度が低いことがわかります。高度画像解析の結果から、この領域は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が多数混在しており、 $\text{Li}$  イオンのスムーズな移動を妨げていることがわかりました。

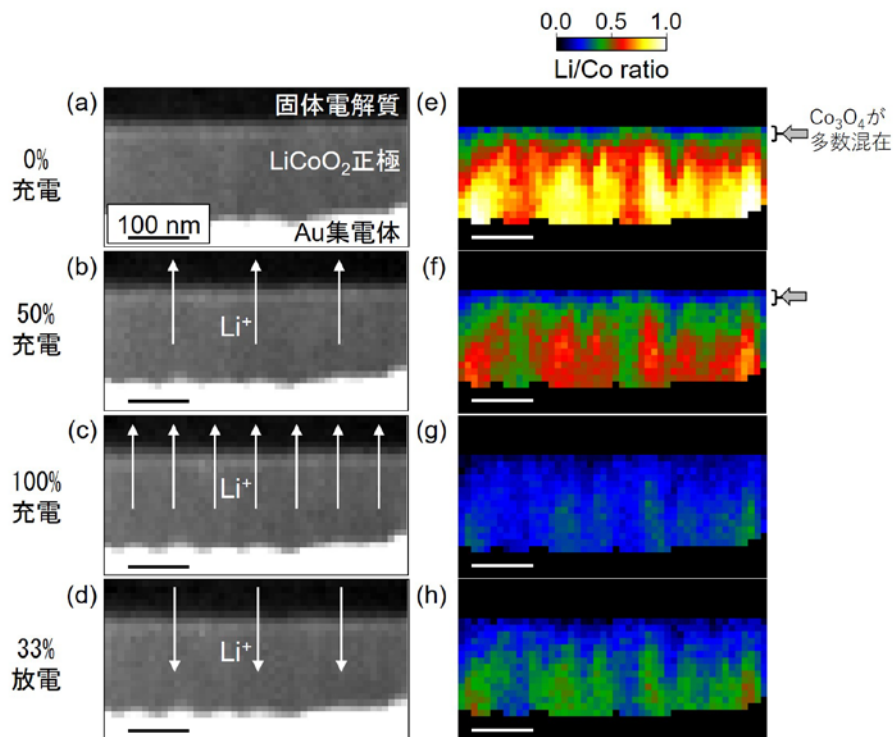


図 3 :  $\text{LiCoO}_2$  正極内部の  $\text{Li}$  イオン分布と充放電中におけるイオン濃度分布の変化

(a)~(d) 固体電解質/ $\text{LiCoO}_2$  正極/ $\text{Au}$  集電体近傍の断面 STEM 像。それぞれ、0% 充電 (充電前)、50% 充電、100% 充電、33% 放電後の STEM 像を示す。(e)~(h) EELS と高度画像解析を用いてマッピングされた同一箇所の  $\text{Li}$  分布。0% 充電 (充電前) では、固体電解質に接している付近 (矢印) で、イオン濃度が低いことがわかる。分析の結果、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  が多数混在していることがわかった。また、充電が進むにつれて、 $\text{LiCoO}_2$  正極から  $\text{Li}$  イオンが脱離し、濃度が低下していることがわかる。放電時には、 $\text{Li}$  イオンが戻ってくるため、 $\text{Au}$  集電体に近いところからイオン濃度が高くなっていることがわかる。

図 4 (a)、(b) は、別の領域の  $\text{Li}$  分布であり、図 4 (c)、(d) は、それぞれ (a) および (b) の破線で囲まれた領域における  $\text{Co}$  の価数変化を観察したものです。0% 充電 (充電前) は、たくさんの  $\text{Li}$  が正極内にあるため、 $\text{Co}$  の多くは  $\text{Co}^{3+}$  の状態で存在していますが、 $\text{Li}$  イオンが脱離すると、それに伴い  $\text{Co}$  の価数が変化し  $\text{Co}^{4+}$  の量が増加していることを示しています。この変化は電気化学反応の基礎現象であり、 $\text{Li}$  イオン電池の反応そのものを捉えています。

以上のように、本手法を用いることによって、全固体  $\text{Li}$  イオン電池内部の  $\text{Li}$  イオンの動きを視覚的に捉えることができ、全固体  $\text{Li}$  イオン電池の課題であったイオンの界面抵抗の原因を明らかにすることができました。また、 $\text{Li}$  濃度に伴う  $\text{Co}$  の電子状態の変化も捉えることができ、全固体電池の反応メカニズムも明らかにすることに成功しました。

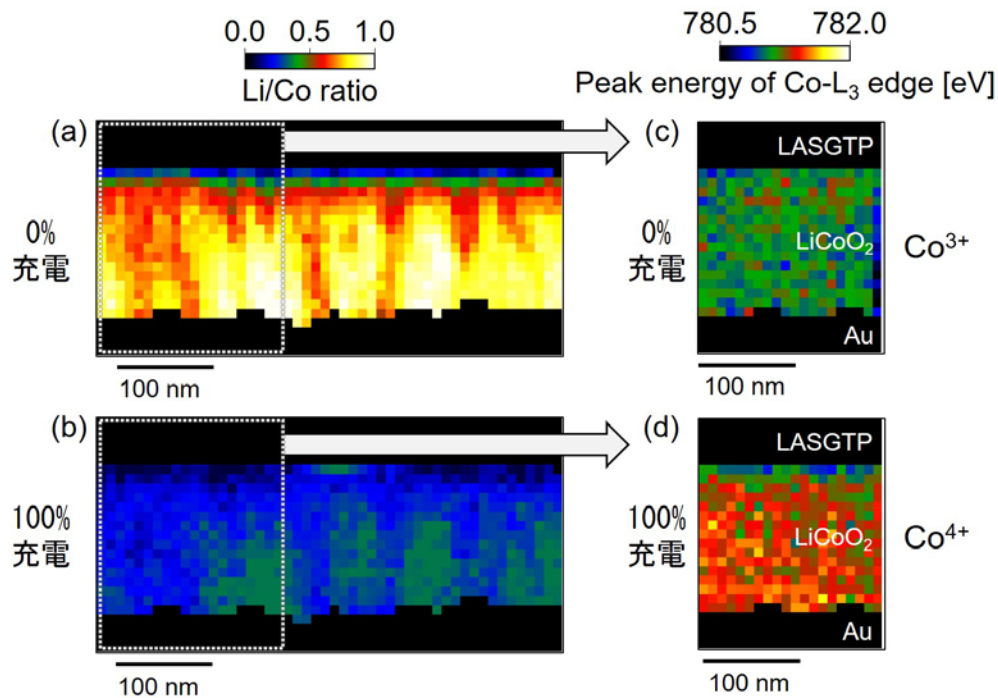


図 4 : LiCoO<sub>2</sub>正極内部のLiイオン分布とCoの電子状態変化

(a) 0%充電（充電前）時のLi分布, (b) 100%充電時のLi分布. (c) 0%充電（充電前）時におけるCoの価数分布. ほとんどのCoが3+の電子状態を示す. (d) 100%充電時におけるCoの価数分布. Liイオンの脱離に伴い, Coの価数が3+から4+に変化し, Co<sup>4+</sup>の割合が多くなっていることがわかる.

#### ④今後の展開

今回の観察結果を受けて、電極／固体電解質界面でLiイオンがスムーズに移動できるような電池設計を行うことができ、超高性能な全固体電池の研究開発に拍車がかかるものと考えられます。また、本研究で開発したLiイオンのオペランド観察技術は、様々な電池に応用することができます。たとえば、硫化物固体電解質を用いた全固体Liイオン電池や、ナトリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池にも応用展開でき、次世代革新電池の開発へ大きく貢献できると期待できます。

本研究は、日本学術振興会 科学研究費補助金（JP 17H02792）および文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」（名古屋大学）の支援により行われました。

掲載論文：本成果は2018年8月21日に米国科学雑誌「*Nano Letters*」に掲載されました。

著者：Yuki NOMURA, Kazuo YAMAMOTO, Tsukasa HIRAYAMA, Mayumi OHKAWA, Emiko IGAKI, Nobuhiko HOJO, Koh SAITOH

タイトル："Quantitative *Operando* Visualization of Electrochemical Reactions and Li Ions in All-Solid-State Batteries by STEM-EELS with Hyperspectral Image Analyses"

雑誌：Nano Letters, (2018).

DOI : 10.1021/acs.nanolett.8b02587

## [用語説明]

- ※1) 走査透過型電子顕微鏡 (STEM) : 0.01 nm オーダーに電子線を細く絞り、試料面上を2次的に走査することによって、散乱した透過電子を検出し、画像化する電子顕微鏡である。局所領域の原子構造評価や分析を行うことができる。
- ※2) 電子エネルギー損失分光法 (EELS) : 電子が試料内部を透過する際に失ったエネルギーを計測し、材料中の元素や電子状態を分析できる手法である。リチウムのような軽元素を検出するのに有効な観察技術である。
- ※3) オペランド観察技術: 化学反応などを、より実際に近い条件下で、その場観察することをオペランド観察と呼ばれている。オペランドとは「動作中」といった意味を持つラテン語であり、*operando* と書く。
- ※4) LASGTP 固体電解質:  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  をメインとする Li イオン伝導体である。Li イオン伝導を向上させるために、Si、Ge、Al などが適度にドーピングされた多結晶材料である。
- ※5) その場形成負極: LASGTP 固体電解質に多量の Li イオンを挿入することで、固体電解質自体を分解させ、負極の作用を示す電極材料である。2006 年に、名古屋大学の入山恭寿 教授 (現在) によって発見された。

---

### <お問い合わせ先>

(一財)ファインセラミックスセンター

研究企画部

Tel : 052-871-3500、Fax : 052-871-3599

E-mail : [ressup@jfcc.or.jp](mailto:ressup@jfcc.or.jp)

### <研究担当者>

ナノ構造研究所 電子線ホログラフィーグループ 山本 和生