

電子線ホログラフィーによる全固体リチウム電池反応のその場観察

—電子線ホログラフィーの新たな材料分野への挑戦—

In-situ Electron Holographic Observation of an All-Solid-State Li Battery Reaction

山 本 和 生

Kazuo Yamamoto

一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

要 旨 全固体リチウム電池は、正負両電極間にリチウムイオン伝導固体電解質を用いた電池であり、現在一般的に用いられている有機電解液を用いた電池に比べて、高い安全性、高エネルギー密度、低コスト、長寿命といった特長を持つ。しかし、固体/固体の界面をリチウムイオンが移動しなければならず、そこでの界面抵抗が実用化を阻んでいるのが現状である。一方、電子線ホログラフィーは、半導体材料や磁性材料等の電場、磁場を定量的に観察できる電子顕微鏡法として応用展開されてきた。今回我々は、TEM 内で全固体電池を充放電させる技術を開発し、電子線ホログラフィーを用いて固体電極/固体電解質界面近傍の電位分布をその場観察することに世界で初めて成功した。正極側と負極側の電位の配分過程や、電気二重層が形成される界面近傍の電位分布、固体電解質内部での電位の変化等から、リチウムイオンの伝導がどこで阻害されているのかを視覚化できるようになった。

キーワード：全固体リチウム電池、その場観察、電子線ホログラフィー

1. はじめに

リチウム (Li) 二次電池^{1~3)} は、他の電池 (ニッケル水素電池や鉛蓄電池など) と比較して高いエネルギー密度を持っているため小型かつ高容量にできる利点を持っている。そのため、携帯用電子機器に欠かせない二次電池として使われ近年の IT 産業を支えている。また、風力や太陽光発電によって得た電力の蓄電、次世代ハイブリッド自動車や電気自動車への動力源としても使用されつつあり、環境問題の解決に一役を担う電力貯蔵用電池として期待されている。しかしながら、広く利用されるためにはコストや安全性、信頼性なども考慮する必要があるため、大学や自動車業界、電力業界を含めて世界各地で多くの研究機関、企業が活発に研究開発に取り組んでいる。

現在一般的に利用されている Li 電池のほとんどは、正負両電極間に可燃性の有機電解液が満たされているが、電解液の代わりに不燃性の無機固体電解質を用いた全固体 Li 電池⁴⁾ は、安全性や信頼性の問題点を克服できる「究極の電池」と言われ、世界中で研究開発が行われている。しかし、依然、実用化への課題が残されており、たとえば電極-固体電解質界面における界面抵抗の低減や結晶構造の安定性、剥離を防ぐための機械的安定性などが挙げられる。この界面近傍のイオンの振る舞いを直接観察することができれば、上記の課題に対する問題点を明らかにすることができ、実用化に向けた

電池開発に役立つと考えられる。

このような状況のもと、TEM を用いた電池材料の研究が拡がりを見せている。最大の特長は、電池内部をナノスケールで直接観察できることである。最近、我々は全固体 Li 電池を TEM 内で動作させる技術を世界に先駆けて開発し、充放電によって Li イオンが作る電位の変化を電子線ホログラフィーによりその場観察することに成功した^{5,6)}。その後、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による Li 原子列の直接観察⁷⁾ や Li 挿入による SnO₂ 負極の構造観察⁸⁾ といった報告もあり、電池反応のメカニズム解明に TEM が必要不可欠になりつつある。本稿では、電子線ホログラフィーを用いた Li 電池全域 (正極/固体電解質/負極) の電位分布の観察結果を紹介し、その場電位計測によって明らかになる Li イオンの振る舞いについて述べる。

2. その場観察用全固体 Li 電池の作製

図 1 (a) に、作製した全固体 Li 電池の模式図を示す。固体電解質として厚さ約 90 μm の Li_{1+x+y}Al_yTi_{2-y}Si_xP_{3-x}O₁₂ シート⁹⁾ (導電率 $\sigma = 10^{-4}$ S cm⁻¹ 室温時; OHARA Inc., Japan) を用い、その片面に正極材料である LiCoO₂ を Pulsed Laser Deposition で 800 nm 蒸着した。負極には、入山ら¹⁰⁾ が開発した「その場形成負極」を採用した。この負極は、両集電体に電圧を印加し、負極側集電体近傍の固体電解質を Li 過剰状態にすることによって不可逆分解を起こし、分解したところを負極として動作させる新しいタイプの電極活物質である。負極/固体電解質界面が原子レベルで接合しておりイオンの界面抵

〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目4番1号
2012年4月26日受付

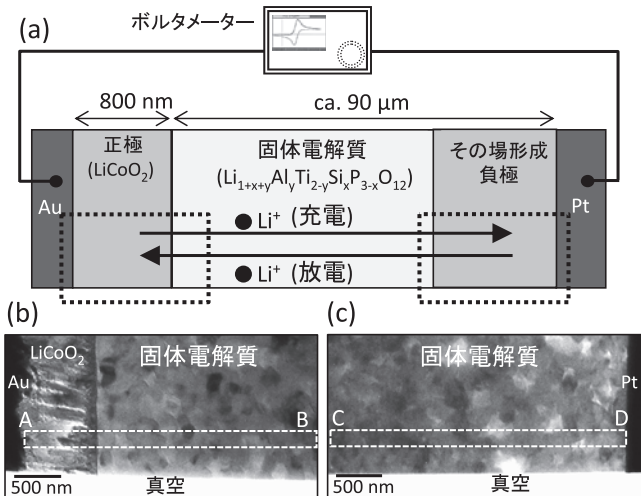


図1 全固体リチウム電池の (a) 模式図と (b) 正極側 TEM 像、(c) 負極側 TEM 像

抗が低いという特長を持つ。集電体として、それぞれ金 (Au) および白金 (Pt) をスパッタ蒸着した。両電極/固体電解質界面付近の電位分布を観察するため、図1(a)の破線で囲まれた部分をFIB装置で厚さ約60 nmまで薄くした。図1(b), (c)にそれぞれ正極、負極側近傍のTEM像を示す。正極、固体電解質共に多結晶である。その場形成負極部は、固体電解質にLiが過剰に挿入されているが、今回行った1回目の充放電サイクルでは十分構造変化するほどLiが挿入されていないため、通常のTEM法ではコントラストがつかず、その界面を観察することはできない。しかし、後述するように電子線ホログラフィーで電位分布を見れば、その界面位置ははっきりと観察される。薄片化した電池試料を市販の電圧印加TEMホルダーに固定し、300 kVのホログラフィー電子顕微鏡 (JEM-3000F) で観察した。

3. 電子線ホログラフィーによる電位分布のその場観察

薄片化した電池試料のCyclic Voltammogram (CV) を図2に示す。電圧掃引速度は40 mV/minである。LiCoO₂のLi挿入脱離反応は3.93 V (vs Li/Li⁺)¹¹⁾で起こり、その場形成負極の反応は2.35 V (vs Li/Li⁺)¹⁰⁾で起こるため、その差である約1.6 V付近で充電電流と放電電流のピークが現れ、TEM内で二次電池として動作していることがわかる。矢印で示した印加電圧の時に両電極界面近傍 (図1(b), (c)) でホログラムを撮影し、再生した1次元電位プロファイルを図3(a)–(l)に示す。正極側のプロファイルは図1(b)のA–B間、負極側のプロファイルは図1(c)のC–D間に相当する。また、図2のCVに示された英字は、図3(a)–(l)にそれぞれ対応している。縦軸の電位表示は、界面から十分離れた固体電解質中心部の電位を0 Vとして相対的にしており、横軸は集電体/電極界面からの距離を表示している。印加電圧の値にしたがって、正極側と負極側の電位分布の変化およびその配分量がはっきりとわかる。また、電位が分布している領域は、

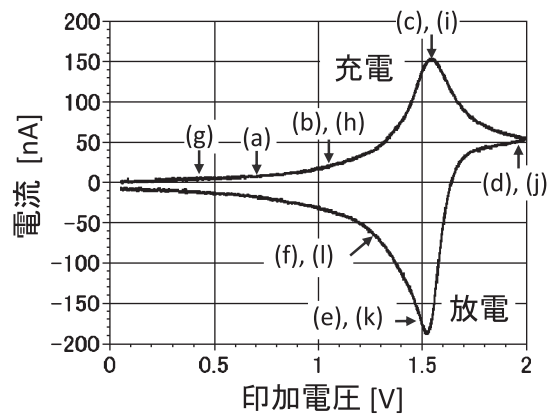


図2 サイクリックボルタモグラム (CV)。電圧掃引速度：40 mV/min。

電極/固体電解質界面近傍の2–3 μmの領域に集中しており、この領域で電池反応が起こっていると考えられる。

まず、正極側の電位変化に注目すると、4つの特徴的な分布が観察された。すなわち、①正極内に見られる線形に変化する分布 (図3中の破線で示す。以下、“linear slope”), ②正極/固体電解質界面に現れる急峻な電位変化 (太い実線で示す。以下、“steep drop”), ③界面から固体電解質側に広がる緩やかな電位変化 (一点鎖線で示す。以下、“gradual slope”)であり、この3種類の分布は充放電中すべての電圧値で観察されている。そして、放電時 (図3(e), (f))にのみ界面付近に現れる④平坦な電位分布 (以下、“flat profile”)である。これらの電位分布の形状から、充電、放電中における正極近傍のLi分布は、それぞれ図4(a), (b)のようになっていると解釈できる。つまり充電時、正極内のLiイオンが正極/固体電解質界面の近傍から脱離していく過程を考えると、一般に正極からLiイオンが脱離すると電子も集電体から脱離することになるので、正極内の電子状態を示すバンド図はp型半導体に似たバンド図を示す。従って、図4(c)のように、界面に近いところほどp型半導体を示すバンド図のようにフェルミレベルが価電子帯に近くなる。フェルミレベルは同一材料 (ここではLiCoO₂) 内では一致しなければならないので、図のようにバンドが上にシフトすることになる。電子線ホログラフィーで検出される物理量は、価電子帯の深いところに位置する内部電位と呼ばれるレベルであり、バンドが上にシフトすることによって正極内の内部電位のレベルに傾斜ができる。実験で観察された①のlinear slopeは、この傾斜を検出していると考えられる。つまり、正極内ではLiイオンの濃度差が存在することを意味している。②のsteep dropと、③のgradual slopeは、電極/固体電解質界面における電気二重層によるものと推察される。固体電極と液体電解質界面における一般的な電気二重層の理論では、界面に0.5–2 nmオーダーのヘルムホルツ層と呼ばれる急峻な電位変化があり、さらに液体電解質側に拡散二重層と呼ばれる緩やかな電位変化が数nmに渡って形成されると言われて

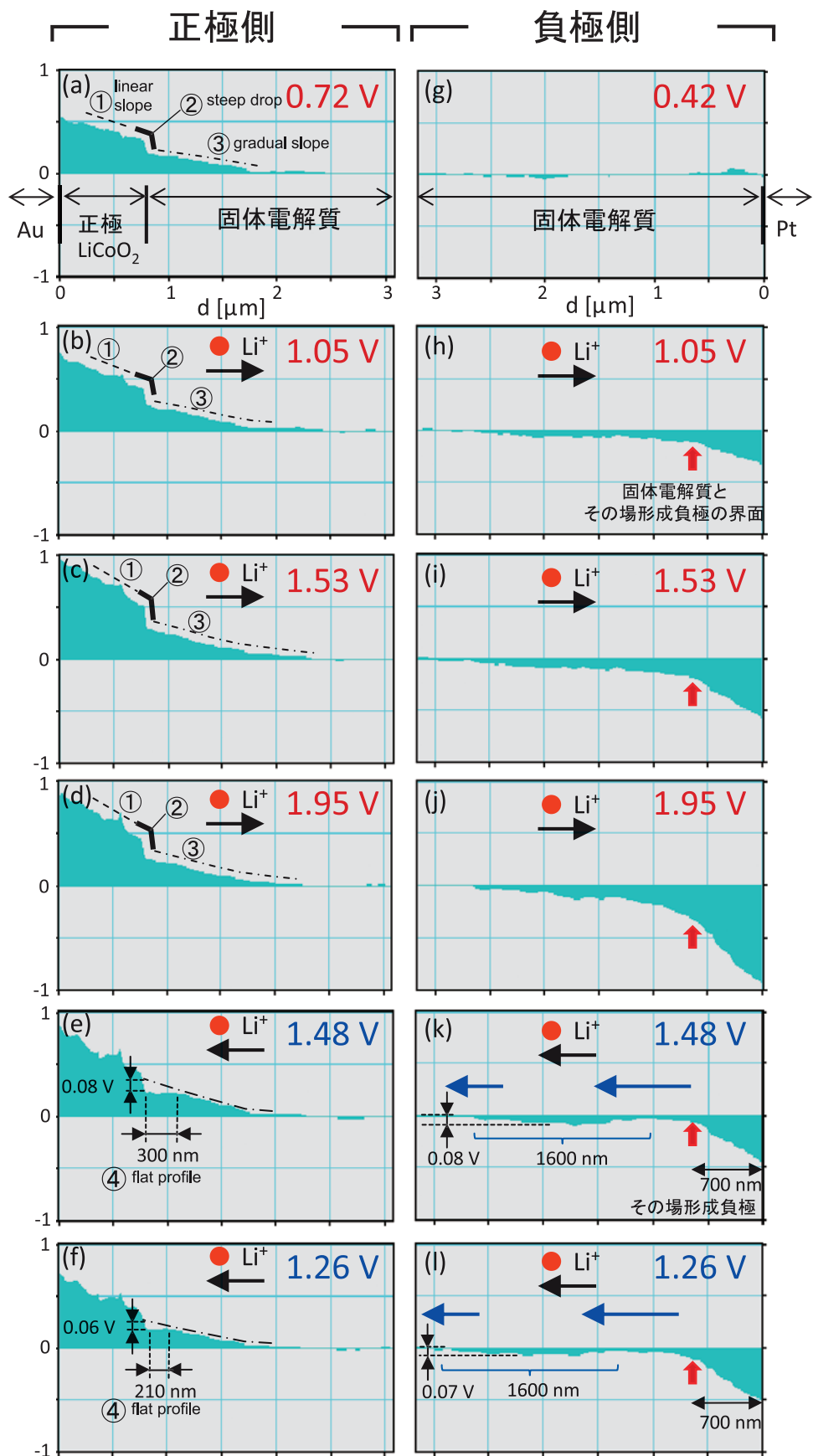


図3 正極/固体電解質/その場形成負極内部の電位分布. (a)-(f) 正極側, (g)-(l) 負極側の電位分布. 横軸は電極/集電体界面からの距離 [μm], 縦軸は電位 [V] を示す.

いる。しかし、本研究で観察された領域は、固体電極と固体電解質の界面である。固体電解質内ではLiイオンのみが移動でき、電子やその他のイオンは拘束されている。そのため、図4(a)のようにLiイオンが界面から遠ざかることによって負電荷の領域が界面近傍の固体電解質に形成され、正極との間で電気二重層を作っているのではないかと考えられる。また、観察された③の gradual slope の距離は約1.5 μmもあり、上記理論と比べて1000倍のオーダーで領域が広い。これも固体電解質内部におけるイオンの移動制限からくるものと推察されるが、正確な解釈には固体電極と固体電解質界面における新たな条件を加味した電気二重層の理論を考える必要がある。

次に、放電時のみに現れる④の flat profile について考察する。充電時(1.53 V, 図3(c))と放電時(1.48 V, 図3(e))の電位分布を比較してみると、印加電圧はどちらも同程度であるがLiイオンの移動方向は逆である。従って、放電時にはLiイオンが正極に戻ってくるため、界面抵抗の高い正極/固体電解質界面の手前でイオンが滞留することが予想される。一般にLiイオンが材料中に滞留すると材料の電極電位が下がるため、その結果として界面手前300 nmの領域で、③の gradual slope (一点鎖線)の外挿曲線よりも最大0.08 V低下し flat profile が形成されたと考えることができる。印加電圧が1.26 Vに低下した時(図3(f))を見てみると平坦な部分は210 nmに短くなっているが、これは図2のCVからもわかるように移動するイオンの量が減少し、界面におけるイオンの滞留が緩和された結果と解釈することができる。

次に、負極側の電位変化に注目する。電圧を印加する前は、その場形成負極は形成されておらず固体電解質のままであるため、図3(g)–(i)の電位分布は、電圧を印加することによって、その場形成負極が形成されるプロセスをその場観察していることに相当する。図3(g)(0.42 V)の時は、充電電流はほとんど流れていないため、負極側に流れ込むLiイオンはゼロである。それゆえ負極側の電位はほぼゼロの値で平坦であり、印加電圧のほとんどは正極側にかかっていることになる。その後、充電電流が流れるにつれてLiイオンが負極側固体電解質に滞留し、その結果として、低い電位分布が3 μmにわたって観察されている(図3(h)–(l))。固体電解質/Pt集電体界面から700 nm離れた位置(赤矢印で示す)で分布の傾きが急に変まっているのがわかる。この位置は、放電が終わり始める図3(l)(1.26 V)でも変わっておらず、また、界面から700 nm以内の低い電位分布も維持されている。その場形成負極はLiイオン挿入による不可逆反応の結果形成されるため、この領域がその場形成負極であると考えられる。また、この領域についてEELS分析を行った結果、固体電解質中のTiがTi⁴⁺からTi³⁺に還元されており、その結果電子伝導性を持ったその場形成負極が形成されることがわかった。そして、その厚さはイオン挿入初期で決定されることも一連の観察からわかる。固体電解質とその場形成負極の界面抵抗は、ACインピーダンス測定の結果約100 Ωcm²

であり、正極側(4000 Ωcm²)と比べて一桁小さい。正極側界面のような急峻な電位変化(steepest drop)が形成されず、スムーズに分布が接続しているのは界面抵抗が低いためと考えられる。さらに、赤矢印より左側部(固体電解質内)の分布を考察すると、充電時(図3(h)–(j))は2 μmにわたる一様な gradual slope が形成されており、電圧が高くなるにつれてその傾斜も大きくなっているが、放電に転じた時(図3(k)(1.48 V))は一様な gradual slope は無くなり、代わりに電位が少し低下したブロードな分布(約1600 nm幅)が観察されている。このブロードな分布は、図3(l)(1.26 V)時に左側(正極側)へシフトしている。つまり、これはLiイオン濃度の若干高い領域が集団挙動で動いているものと推察される。その場形成負極には過剰なLiイオンが挿入されているため、内部のホスト格子には応力が蓄えられていると考えられる。もし放電時における応力緩和がLiイオン移動度に荷担しているとするれば、固体電解質内でイオン濃度の高い領域

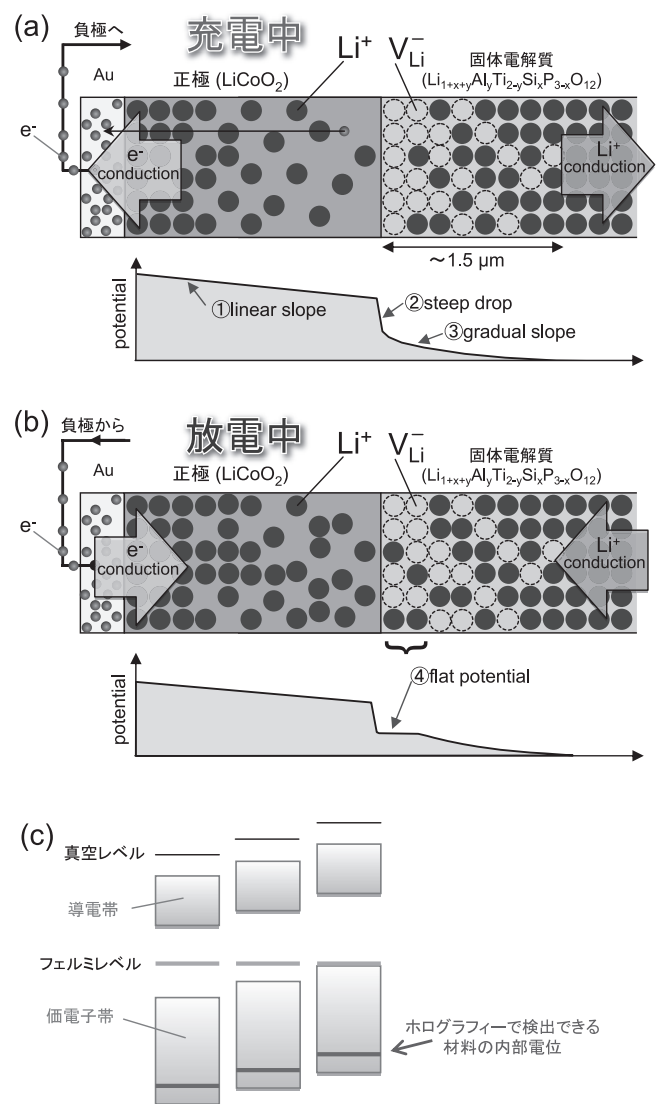


図4 正極側界面近傍におけるLiイオン分布の説明図。(a) 充電中の分布、(b) 放電中の分布、(c) 正極内部のバンドの変化。

(自然渋滞のような状態)が現われる可能性もある。この解釈については、今後、固体電池反応の速度論的理論や電子線ホログラフィーとは異なる別の計測手法(たとえばEELSによるLi分布の直接観察)でも比較して議論する必要がある。

5. まとめ

本稿では、全固体リチウムイオン電池をTEM内で充放電させ、電子線ホログラフィーを用いて電池内部の電位分布をその場観察した結果について述べた。その結果、正極内におけるイオン濃度差の存在や固体/固体界面における電気二重層、その場形成負極の形成過程とその厚さ、充放電時における固体電解質内部のイオンの振る舞いについて明らかにした。Li電池の開発には、イオンの分布やその振る舞いを知ることが必要不可欠であるが、Liは原子番号3の軽元素であるため通常のTEM法で動的に観察するのは容易ではない。今回、Liイオンが材料中に作る電位を検出するという新しい角度からイメージングできることが実証でき、Li電池のみならず電気二重層キャパシタ等、他の電気化学分野にも電子線ホログラフィーが有用となる可能性を示すことができた。

謝 辞

本研究は、静岡大学 入山恭寿准教授(現名古屋大学教授)、中部電力株式会社 杉田雄二博士、野中克雅氏、宮原幸二氏、京都大学 小久見善八教授との共同研究として行ったものである。また、一般財団法人ファインセラミックスセンター 浅香透博士(現名古屋工業大学助教)、平山司博士、藤田秀紀博士、森分博紀博士、桑原彰秀博士、Craig A. J. Fisher博士、Ron Huang博士には研究遂行にあたり貴重な助言を頂きました。ここに関係各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Mizushima, K. *et al.*: *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980)
- 2) Nagaura, T. *et al.*: *Prog. Batteries Solar Cells*, **9**, 209 (1990)
- 3) Tarascon, J.-M. *et al.*: *Nature*, **414**, 359 (2001)
- 4) Wang, B. *et al.*: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203 (1996)
- 5) Yamamoto, K. *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4414 (2010)
- 6) Yamamoto, K. *et al.*: *Electrochem. Comm.*, **20**, 113 (2012)
- 7) Huang, R. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 51913 (2011)
- 8) Huang, J.Y. *et al.*: *Science*, **330**, 1515 (2010)
- 9) Fu, J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1901 (1997)
- 10) Iriyama, Y. *et al.*: *Electrochem. Comm.*, **8**, 1287 (2006)
- 11) Reimers, J.N. *et al.*: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992)