

世界初！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 ～次世代電池の実用化に向けて大きく前進～

名古屋大学、パナソニック株式会社（以下、パナソニック）および一般財団法人ファインセラミックスセンター（以下、ファインセラミックスセンター）は共同で、走査型透過電子顕微鏡（STEM：Scanning Transmission Electron Microscope）^{注1}内で全固体リチウムイオン電池^{注2}を充放電させ、電子エネルギー損失分光法（EELS：Electron Energy-Loss Spectroscopy）^{注3}と高度画像解析技術（多変量解析）を駆使し、正極材料であるコバルト酸リチウム（LiCoO₂）^{注4}内におけるリチウム（Li）イオンの分布を同一領域で、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、LiCoO₂正極内では、リチウムが不均一に分布しており、充放電中のリチウム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^{注5}に近い界面近傍では、リチウムイオンの濃度が低くなっており四酸化三コバルト（Co₃O₄）^{注6}が多く混在していることがわかりました。これにより、リチウム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事業（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。

背景

高い安全性と高エネルギー密度が期待できる全固体リチウムイオン電池は、従来の液体電解質を用いた電池の問題点を克服できる「革新電池」の一つとして、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、世界中で研究開発が行われています。しかしながら、全固体リチウムイオン電池は、電極/固体電解質界面におけるリチウムイオンの移動抵抗が極めて高く、実用化を妨げています。

このような課題を解決し、高性能な全固体電池を設計・開発するためには、電池内部でリチウムイオンがどのように移動しているかを視覚的に把握し、電池の設計にフィードバックさせる必要があります。しかし、電池の反応はナノメートル（10億分の1メートル）スケールの局所領域で生じており、また、軽元素であるリチウムは検出感度が低いため、充電/放電中におけるリチウムイオンの動きをナノスケールで視覚的に捉えることは、かなり困難でした。

1. 研究手法・成果の概要

パナソニックの有する電池技術にファインセラミックスセンターが有するオペランド観察技術^{注7)}を応用することにより、任意の充放電状態における電池試料の電子エネルギー損失分光（EELS）スペクトルを取得することが可能となりました。スペクトルには、リチウムによる信号が含まれているため、名古屋大学が有する高度画像解析技術（多変量解析技術）を用いることで、微弱なリチウムの信号をナノメートルスケールで明瞭に捉えることに成功しました。

この新しいリチウムイメージング技術を用いて、 LiCoO_2 正極/LASGTP 固体電解質^{注8)} / その場形成負極^{注9)} からなる全固体リチウムイオン電池を充放電させながら、 LiCoO_2 正極内部のリチウム分布および遷移元素である Co の価数分布を観察しました。充放電に従って、リチウムイオンが脱離/挿入している様子を明確に捉えることが可能になり、また、高度画像解析の結果から、 LiCoO_2 正極/LASGTP 固体電解質界面近傍には Co_3O_4 が多数混在していたため、リチウムイオンのスムーズな移動を妨げていることが明らかになりました。

2. 今後の展開

今回の観察結果を全固体電池の作製プロセスにフィードバックさせることにより、リチウムイオンの界面抵抗を抑制した電池設計が可能となります。その結果、リチウムイオンがスムーズに移動できる超高性能な全固体電池が実現できます。また、今回開発した STEM-EELS 計測と高度画像解析技術を、他の蓄電池（たとえば、硫化物固体電解質^{注10)}）を用いた全固体

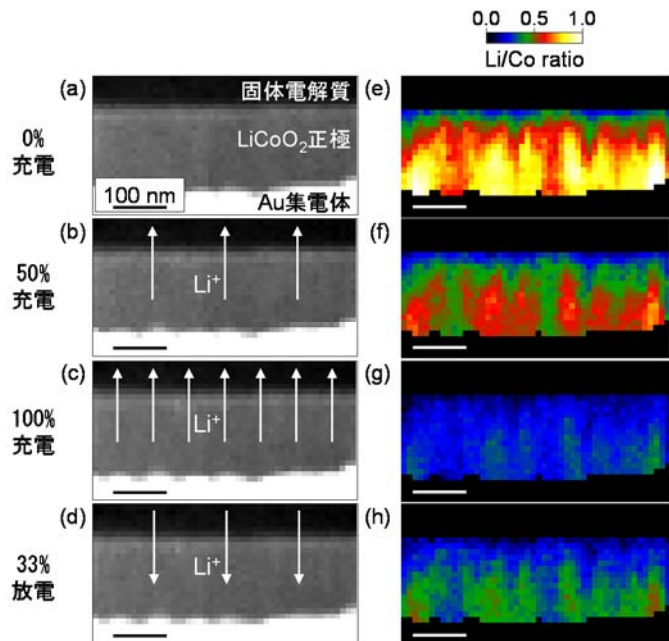


図1：充放電中における LiCoO_2 正極内部の Li イオン濃度分布の変化。(a)~(d) 固体電解質/ LiCoO_2 正極/Au 集電体近傍の断面 STEM 像。それぞれ、0%充電（充電前）、50%充電、100%充電、33%放電時の STEM 像を示す。(e)~(h) EELS と高度画像解析を用いてマッピングされた同一箇所での Li 分布。固体電解質との界面近傍で、イオン濃度が低いことがわかる。また、充電が進むにつれて、 LiCoO_2 正極から Li イオンが脱離し、濃度が低下していることがわかる。放電時には、Li イオンが戻ってくるため、Au 集電体に近いところからイオン濃度が高くなっていることがわかる。

リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池^{注11)}、マグネシウムイオン電池^{注12)} など) にも応用することができ、様々な種類の全固体電池の実用化に大きく貢献できると期待されます。

3. 研究の詳細

図2(a)に、本研究で用いた全固体リチウム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 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (LASGTP) (株式会社 OHARA 製) シートを用い、正極材料として LiCoO_2 をパルスレーザーデポジション法^{注13)} により 150 nm 積層させました。その後、スパッタ蒸着法^{注14)} を用いて正極側には Au を、負極側には Pt を集電体^{注15)} 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リチウムイオンを多量に滞留させて分解した固体電解質自体を負極として作用させるものです。

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、 LiCoO_2 正極からリチウムイオンが脱離し負極に移動します。放電時は逆に、リチウム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 LiCoO_2 正極の領域を EELS で分析しました。

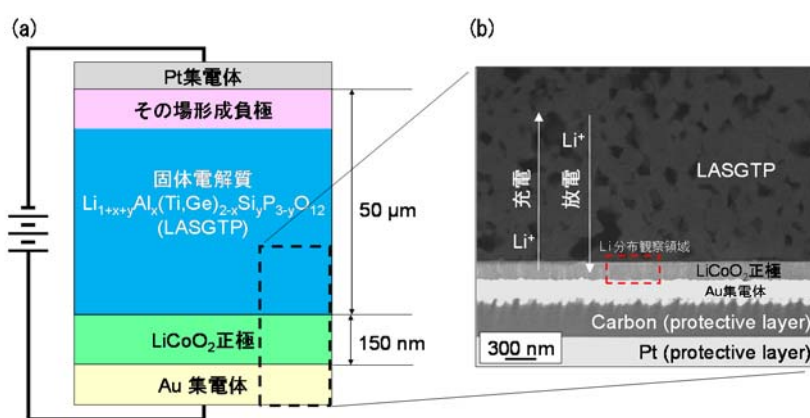


図2：全固体Liイオン電池の模式図と断面の電子顕微鏡画像

(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_2 正極からLiイオンが脱離し、放電時は、イオンが LiCoO_2 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。

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 LiCoO_2 正極であり、充電時は矢印に示すようにリチウムイオンが脱離し、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リチウム分布を示します。充放電に従って、リチウムイオンが脱離/挿入し、濃度に変化している様子が明確に捉えられています。

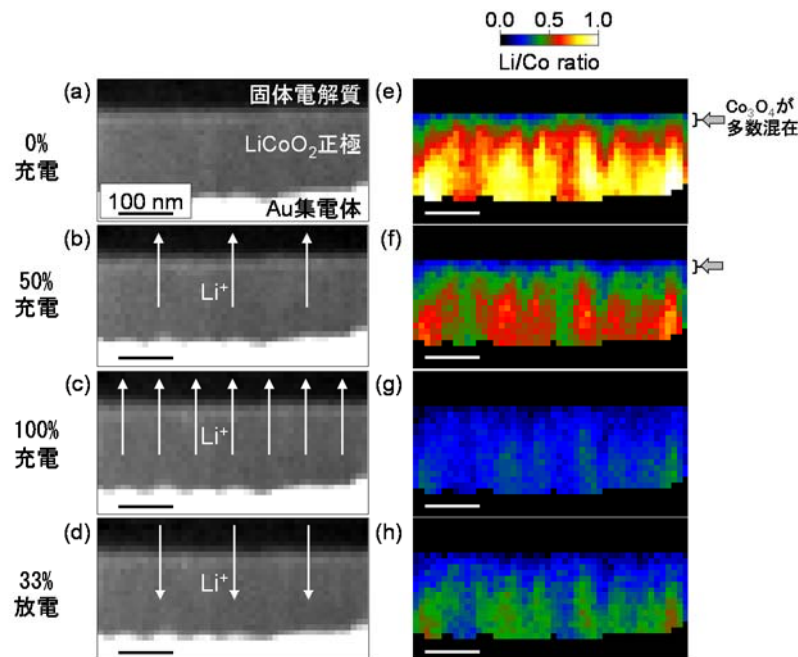


図 3 : LiCoO₂正極内部のLiイオン分布と充放電中におけるイオン濃度分布の変化

(a)~(d) 固体電解質/LiCoO₂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同一箇所の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、Co₂O₃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、LiCoO₂正極から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、Liイオンが戻ってくるため、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、別の領域のリチウム分布であり、図 4 (c)、(d)は、それぞれ図 4 (a)および(b)の破線で囲まれた領域における Co の価数変化を観察したものです。0 %充電（充電前）は、多量のリチウムが正極内にあるため、Co の多くは Co³⁺の状態が存在していますが、リチウムイオンが脱離すると、それに伴い Co の価数が増加し Co⁴⁺の量が増加します。この変化は電気化学反応の基礎現象であり、図 4 (c)、(d)はこの現象を明確に捉えています。

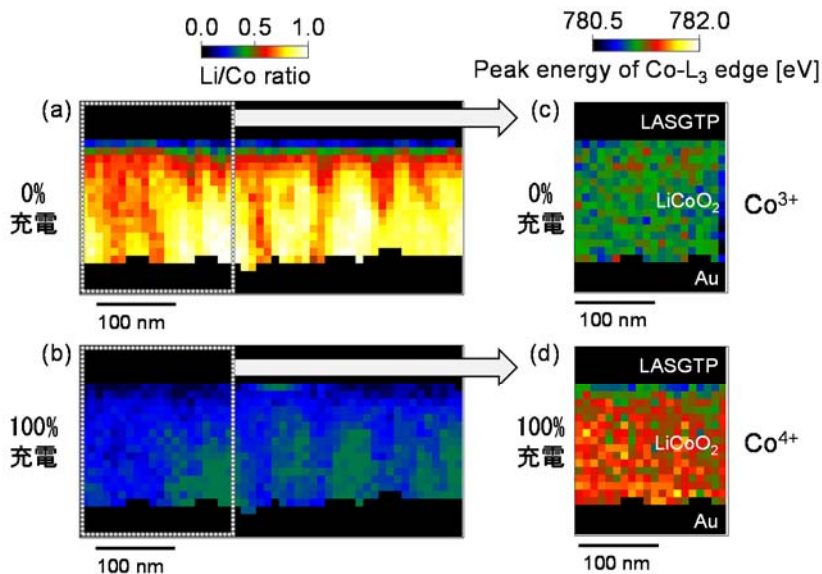


図 4 : LiCoO₂正極内部のLiイオン分布とCoの電子状態変化

(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、Co⁴⁺の割合が多くなっていることがわかる。

以上のように、本手法を用いることによって、全固体リチウムイオン電池内部のリチウムイオンの動きを視覚的に捉えることができ、全固体リチウム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、リチウム濃度に伴う 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。

また、固体電解質に近い領域（約 20 nm）では、充電する前からリチウム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 Co_3O_4 が多数混在しており、リチウム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。

4. 掲載情報

雑誌名：Nano Letters

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"

DOI：[10.1021/acs.nanolett.8b02587](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02587)

<用語説明>

注 1) 走査透過型電子顕微鏡 (STEM)

0.1 nm オーダーに電子線を細く絞り、試料面上を 2 次元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。局所領域の原子構造評価や分析を行うことができる。

注 2) 全固体リチウムイオン電池

電池の構成要素である正極、負極および電解質がすべて固体材料で構成されている電池を全固体電池とよぶ。このうち正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充電や放電を行うものを全固体リチウムイオン電池と呼ぶ。

注 3) 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。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。

注 4) コバルト酸リチウム LiCoO_2

コバルトと酸素原子からなる層 (CoO_2 層) とリチウムからなる層が交互に積層した構造をもつ結晶。 CoO_2 層間のリチウムは比較的容易に移動することができるため、 CoO_2 層間からの脱離や CoO_2 層間への挿入により、リチウムイオンの移動をともなった充放電が行える。

注 5) 固体電解質

イオンの移動により電気を流すことができる固体。通常、固体中の原子は周囲の原子と強く結合しており、原子 (イオン) の移動により電気を流すことは困難であるが、ある種の固体では固体を構成するイオンが比較的容易に移動することができ、これに

より電気を流すことができる。

注 6) 四酸化三コバルト Co_3O_4

コバルト酸化物の一種。スピネル型構造とよばれる結晶構造をもつ。 LiCoO_2 のような層状構造ではないためリチウムが挿入されずリチウムの移動の妨げになる。

注 7) オペランド観察技術

電池を充放電させながらその場で電子顕微鏡観察する技術。化学反応などを、より実際に近い条件下で、その場で観察することができる。オペランドとは「動作中」の意味をもつラテン語であり *operando* と書く。

注 8) 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。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。

注 9) その場形成負極

LASGTP 固体電解質に多量の Li イオンを挿入し、固体電解質を分解することで形成される負極材料。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。

注 10) 硫化物固体電解質

硫化物からなる固体電解質。硫化物イオンは酸化物イオンに比べ分極率が大きく、リチウムイオンを捕捉する作用が小さいことから、酸化物に比べ高いイオン伝導性を示すとされている。

注 11) ナトリウムイオン電池

ナトリウムイオンが電気伝導を担う電池。リチウムの需要が高まるなか、その価格高騰の問題から、地球上に豊富に存在するナトリウムイオンをもちいた電池が近年注目されている。

注 12) マグネシウムイオン電池

マグネシウムイオンが電気伝導を担う電池。マグネシウムは価数が 2 価であるため。1 価のリチウムに比べて容量が大幅に増大すると期待されている。

注 13) パルスレーザーデポジション法

薄膜を作製する方法のひとつ。真空容器内に原料を設置し、容器外部からレーザー光を照射すると、原料は蒸発し飛散する。その飛散した原料を対向する位置に設置した基板上に堆積させて成膜することができる。

注 14) スパッタ蒸着法

薄膜を作製する方法のひとつ。高エネルギーの原子や分子が固体に衝突して固体表面から原子が叩き出される。この現象をスパッタまたはスパッタリングと呼ぶ。その飛散した原料を対向位置に設置した基板上に堆積させて成膜することができる。

注 15) 集電体

正極材料及び負極材料が外部回路等と電氣的に接触する導体。通常のリチウムイオン電池では、正負極材料は金属箔に塗布して電池の構造が作られる。この金属箔が集電体である。