

9. 全固体電池の高機能化に向けた固体電解質内粒界のナノ電気化学

千葉工業大学 工学部・電気電子工学科 教授 熊谷 明哉

概要

カーボンニュートラル社会に向け、次世代蓄電池として既に商用化されている全固体電池の更なる高機能化が重要である。その高機能化には、固体電解質内の本質的なイオン伝導の理解が重要である。中でも、固体電解質の結晶粒界や方位におけるイオン伝導抵抗の影響などの本質的な理解は未だ十分ではない。そこで本研究では、電気化学反応を定量評価・可視化するナノ電気化学顕微鏡を用いて、その結晶粒界におけるイオン輸送に関わるナノ電気化学反応の直接的な定量分析を初めて試みた。具体的には、空間分解能 30~100 nm 程度のガラスピペット探針を用いて、酸化物固体電解質の表面を一定電圧で走査し、固体電解質内のイオン輸送に関わる電流を応答電流として捉え可視化した。その結果から、結晶粒界では大きな抵抗値の変化は見られなく、その一方で結晶方位による反応性の相異を明確に可視化することに成功した。本結果は、ナノ電気化学顕微鏡が固体電解質内のイオン輸送に関わる電流値を明確に可視化できることを立証すると共に、その反応性が結晶方位の依存することを表すと共に固体電解質内のイオン伝導においてその制御の重要性を示すものである。今後は、多様な結晶方位や粒界、もしくは他の固体電解質に本技術を応用し、全固体電池内のイオン伝導の律速因子の更なる理解とその高機能化に貢献していく予定である。

背景および目的

カーボンニュートラル社会の実現を目指し、持続可能なエネルギー技術の開発が世界的に進められている[1]。特に、電気化学反応を基盤としたエネルギー蓄電デバイスに関連する分野において、その研究開発が国内外問わず活発に行われている。これらの電気化学エネルギーデバイスの高機能化には、材料の組成最適化と構造設計の高度な制御が不可欠であり、長年にわたる基礎研究の蓄積によって支えられている。20 世紀以降のナノテクノロジーの進展は、材料の微細構造制御を飛躍的に発展させた。その一方で、ナノスケールあるいは原子スケールにおける構造制御技術の発達により、従来の巨視的な材料評価手法では捉えきれなかった微視的な電気化学反応の精緻な理解と定量的分析が重要な課題である。例えば、電気化学反応に対する結晶粒界や結晶方位といった微細構造の寄与を定量的に明らかにすることは、次世代材料設計において戦略的に極めて重要である。このようなニーズに応えるため、電子顕微鏡[2]、ラマン分光法[3]、放射光を利用した X 線タイコグラフィ分析[4]、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) [5]など、さまざまな顕微計測手法が導入されている。本研究では、電気化学反応により生み出される電流を直接的に計測可能な SPM 技術であるナノ電気化学顕微鏡の一種である Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM) [6]に注目した。SECCM は、顕微鏡の探針 (プローブ) に電解液と疑似参照対極を挿入したガラスピペットを用いる。その探針を試料表面に近づけ、試料と探針間に微小液滴を形成し、それを電気化学セルとして用いることで局所的な電気化学反応とその可視化を可能とする。我々の研究チームはこの SECCM を独自開発し、リチウムイオン電池をはじめ様々な電気化学反応を伴うエネルギーデバイスに応用してきた[7-9]。これらの研究成果から、SECCM の動作原理と測定環境は解明されており、主にリチウムイオン電池の電極を用いた実際の測定にて実証されたように、局所的な電気化学測定により反応の不均一性や一定領域に絞った計測に有効である。そこで SECCM を利用し、次世代蓄電デバイスとして期待され

る全固体リチウムイオン電池の固体電解質に応用した。全固体電池は、通常の有機溶媒などを用いる液系電解質とは異なり、リチウム酸化物や硫化物など固体電解質を用いる。近年の材料探索の進展により液系電解質に匹敵もしくはそれ以上のイオン伝導度をもつ固体電解質が発見され、更なる応用への期待が増している。一方で、固体材料が故の結晶方位や粒界がイオン輸送に与える直接的な影響については、分子振動や遷移金属などの価数変化による議論が多く、各要因に絞った微視的スケールにおけるイオン伝導度計測による議論は少ない。

本研究では、この SECCM 技術を焦点である全固体電池を利用させる固体電解質に応用し、固体電解質内におけるイオン伝導のダイナミクス評価に応用した。結晶方位や粒界を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて把握し、同一薄膜内におけるイオン伝導の可視化を試みることでその相関性からイオンダイナミクスの変化を追った。その結果、結晶方位や結晶粒界への検証に応用可能であること示すことが出来たのでこれを報告する。

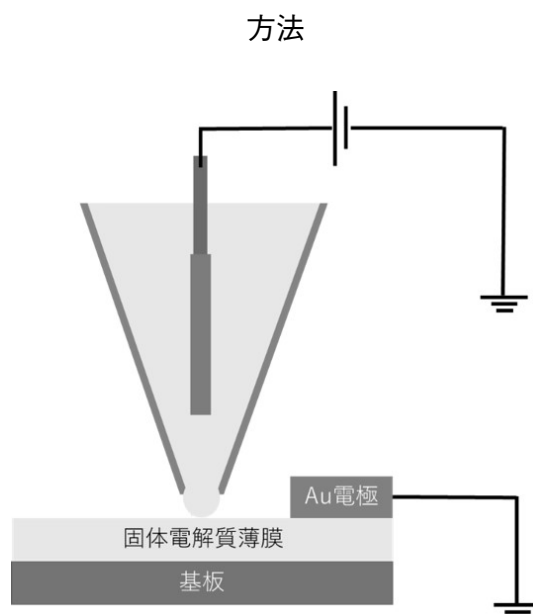


Fig. 1. 本測定で用いた SECCM の概略図

本研究で用いた SECCM の概略図を Fig.1 に示す。SECCM の測定条件は、既報の論文と同様であり[7,10,11]、単一バルブのボロシリケートのガラスピペットに有機電解液とリチウム金属と合金を作らない銅線にリチウム金属を塗布したリチウム線を疑似参照対極として挿入し、プローブ顕微鏡である SECCM の探針として利用した。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを 1 : 1 : 1 v/v に調整し、支持塩として LiClO_4 を溶解させ、濃度を 1 M となるようにした。測定試料には、物質・材料研究機構の大西剛博士からご提供いただいた $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3(100)/\text{SrTiO}_3(100)$ を用いた[12]。以下、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ を LLTO と呼称する。その LLTO の末端に金を 40 nm 蒸着し、SECCM の接地側に接続した。SECCM の測定には、探針の試料表面へのアプローチ時に 1.0 V(vs Li/Li^+) を印加し、容量電流の発生をトリガーに探針の位置を制御した。この際、アプローチは距離抵抗も考慮し、SECCM に搭載された光学顕微鏡にて探針の位置を確認しながら金電極から 50 μm 以下の領域に探針がアプローチされるように調整した。LLTO へのアプローチ後、電圧-電流特性を取得し、固体電解質内である LLTO のイオン伝導に起因する電流値の計測を行った。更に、印加電圧を 1.0 V(vs Li/Li^+) に固定し、プローブをホッピングすることで、測定のために形成する微小液滴を各測定点にて新たに形成し、その際に生じる電流応答のマッピングを行った。これらの測定は全てアルゴンガスが充填されたグローブボックス内 ($\text{H}_2\text{O} < 1.0 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 1.0 \text{ ppm}$) で行い、試料表面への大気の影響を排除し通常の電池研究にて用いられる測定環境と同様のものにて評価した。

結果および考察

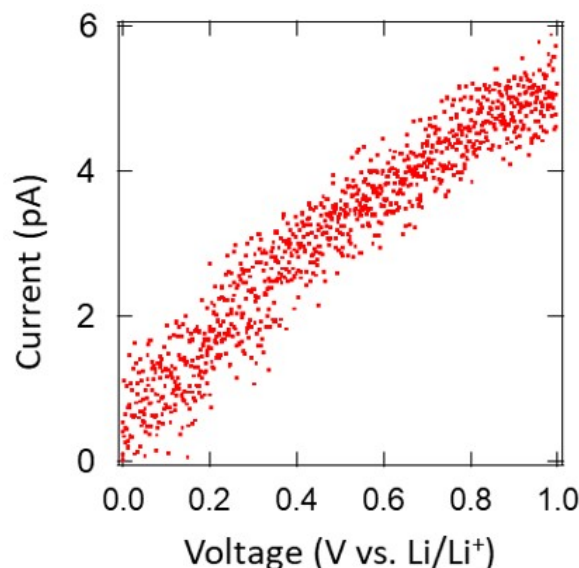


Fig. 2. LLTO 薄膜表面における電圧－電流特性の測定結果

SECCM の探針ない有機電解液のイオン伝導度と LLTO のイオン伝導度を比較すると室温では、数桁オーダーでの差があり、本結果の様に線形的な応答はリチウムイオン伝導に起因しているものである。

グローブボックス内にて SECCM の探針を用いて計測された LLTO の電圧－電流の測定結果を Fig.2 に示す。得られた結果から、印加電圧を貴に掃引すると電流応答も線形的に増加する傾向が見られた。全固体電池、特に電極材料から固体電解質材料への移行においては、電極自体にてやり取りされるリチウムイオンの脱離挿入プロセスではなく、固体電解質内部のイオン輸送伝導もしくは抵抗を考慮する必要がある。特に重要なのは、SECCM ピペット内に充填される有機電解質のイオン伝導度である。有機電解質は、一般的なエチレンカーボネートやジエチルカーボネートの混合液に支持塩を融解させることでイオン伝導率を $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ オーダーを示す[7]。一方で、硫黄系や酸化物系の固体電解質の中には、有機電解質よりも高いイオン伝導度を示すものもあるが、LLTO のような一般的な固体電解質においても理論容量よりも低い伝導性材料を示す電解質も多く、本研究ではその点が固体電解質内のイオン伝導の律速因子を捉えるために利用した。本計測において SECCM が固体電解質のイオン伝導を計測可能であることを示唆するものとして、更に重要な点は電解質（プローブ内の有機電解液および測定試料の LLTO）の電子伝導がほぼ絶縁体に近いことである。電解質は、電子の通過を可能な限り妨げながらイオンの伝導を促進する、言い換えると電子ブロック特性を特徴としている。このコンセプトは、デバイス構成における固体電解質の研究でも報告されている[12]。その結果、有機電解液とリチウム金属を含むプローブは、電子ブロッキング電極として機能し、電子の流れを効果的に制限する。固体電解質のイオン伝導度と組み合わせられると、それらの抵抗値（もしくはイオン伝導度）が固体電解質側の表面および界面測定時の伝導阻害の主要な決定要因となり、結果として固体電解質内のイオン伝導の計測に応用が可能となり、Fig.2 の様な電流応答値が固体電解質内のイオン伝導として計測することが出来る。

次に、イオン伝導が起こる電位(1.0 V vs Li/Li⁺)を印加しながら得られた LLTO 表面における SECCM の電流応答像を Fig. 3(上)に示す。このマッピング結果から補助の白線で示すように一定方向に低電流値の帯が繰り返し広がっていることがわかる。その結果、LLTO 固体電解質表面においてイオン伝導の不均一性が可視化させた。更に、得られた定電流領域は一定の方向と間隔で繰り返し表示されていることがわかる。同一薄膜を TEM にて原子マッピングし、その構造の特定を試みたところ、LLTO の[100]と[001]が混在していることが分かった。また、これらの定電流領域の周期からこの定電流領域は[001]の領域幅とほぼ一致しており、イオン伝導において結晶方位の影響を大きく受けることが示唆された。また、この結果は[100]と[001]の間に生まれる結晶粒界に関して

のイオン伝導への影響を反映しているものであるかは、更なる低電流応答領域が計測されず、結晶粒界がイオン伝導に与える影響が全くない、もしくは計測の空間分解能による原因で捉えることができなかったかは結論付けることができなかった。今後、結晶粒界を検証するにはピペットの更なる尖鋭化やプローブを2本用いたデュアル計測による結晶粒界の回り込みなどを意図的に形成し計測する必要がある。

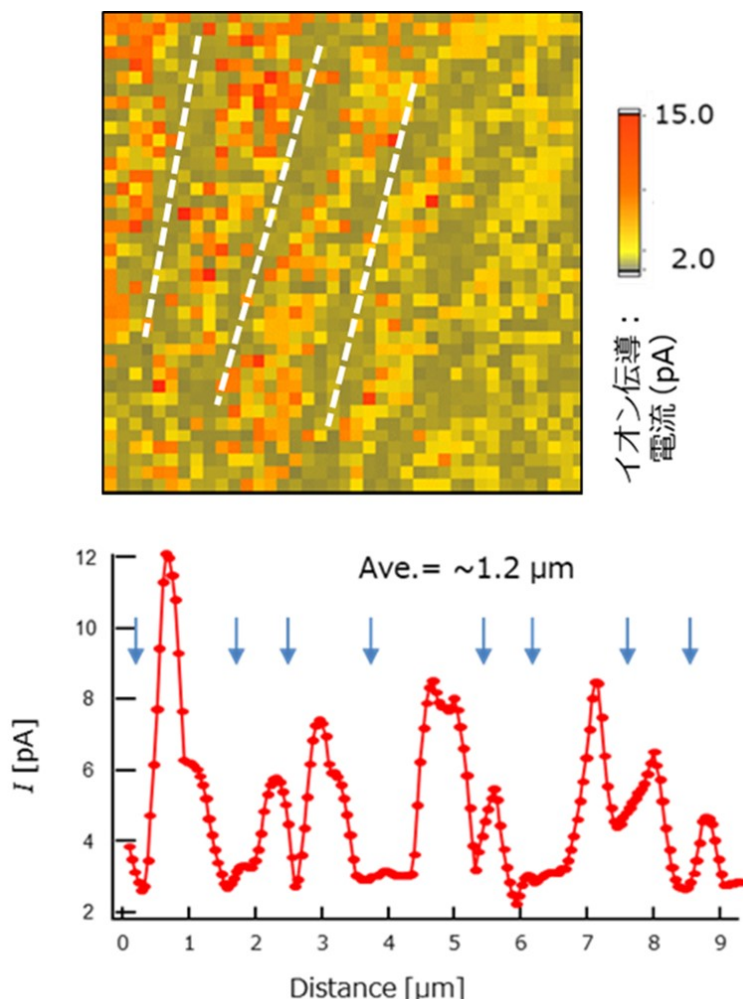


Fig. 3. LLTO 薄膜表面における SECCM の電流応答マッピング (上) およびそのラインプロファイル結果 (下)

本マッピングは、印加電圧：1.0 V vs Li/Li⁺にて測定範囲：12 μm×12 μmにて取得された。Fig.2 と同様に本結果で得られた不均一性はイオン伝導の低い(抵抗値の高い) LLTO のイオン輸送の差を反映したものである。

以上の結果から、SECCM の電気化学計測とマッピングを用いて、全固体電池の高機能化に必要な固体電解質内のナノスケールでのイオン伝導の理解を試みた。SECCM の探針であるガラスピペット内の有機電解液のイオン伝導度と固体電解質内のイオン伝導度の差異と、探針が電子伝導をブロックする電子ブロッキング電極となることを利用し、固体電解質内のイオン伝導が律速となる状況を利用し、イオン輸送が関与する電流応答の計測に成功した。更に、マッピング結果からは、一定周期のイオン伝導度の不均一性を捉えることに成功した。TEM の原子像と比較することで、この不均一性が結晶方位に依存していることを見出した。一方で、本測定では結晶粒界におけるイオン伝導度について明確なイオン伝導の差を計測し結論付けることができなかった。今後は、更なる高空間分解能化や探針を二本にしたデュアル計測の開発を行いこれらの解明に挑戦していく予定である。

謝辞

本研究は、主として公益財団法人三菱財団の研究助成を受け行われたものであり、研究を進めるにあたりご支援いただきましたことを厚く御礼申し上げます。

(完)

発表論文

- 1) 熊谷明哉、次世代エネルギーデバイスにおける局所電気化学反応の理解に必要な可視化技術、電気学会 EFM/電気学会電子材料研究会, 29-33 (2024).
- 2) Akichika Kumatani, Interface Ionics: For All-Solid-State Batteries and Solid State Ionics Devices, Book Chapter: Scanning Electrochemical Microscopic Analysis on Surface/Interface of the Lithium-Ion Batteries, 323-332 (2023).
- 3) 熊谷明哉、佐藤覚仁、堀口佳子、珠玖仁、局所電気化学測定を可能とするナノ電気化学セル顕微鏡とその応用、顕微鏡 58 (1), 13-17 (2023).

引用文献

- 1) F. Wang *et al.*, The Innovate, 2,1-23 (2021).
- 2) Y Yuan *et al.*, Nat. Commun., 8, 1-14 (2017).
- 3) V. Stancovski, S. Badilescu, J. Appl. Electrochem., 44, 23-43 (2014).
- 4) M. Wolf *et al.*, Chem. Mater., 29, 3347-3362 (2017).
- 5) L.F. Gaudin *et al.*, Nanoscale, 16, 12345-12367 (2024).
- 6) Y. Takahashi *et al.*, Nat. Commun., 5, 5450 (2014).
- 7) Y. Takahashi *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 59, 3601-3608 (2020).
- 8) A. Kumatani *et al.*, Electrochim. Acta, 499, 144688 (2024).
- 9) A. Kumatani *et al.*, APL Energy, 2, 016107 (2024).
- 10) 熊谷明哉、佐藤覚仁、堀口佳子、珠玖仁、顕微鏡 58 (1), 13-17 (2023).
- 11) 熊谷明哉、電気学会 EFM/電気学会電子材料研究会, 29-33 (2024).
- 12) R. Amin *et al.*, Electrochem. Solid-State Lett. 10, A13-A16 (2007).