



全固体電池・電池反応の解明

2019年7月18日

国立大学法人東京工業大学 科学技術創成研究院
菅野 了次



固体電池に関する様々な不思議

電極・電解質材料の組み合わせ

電解質の安定性(電位窓):なぜ動くの?

密着性、柔らかさ、粒界欠陥、空間電荷層

固体の電気化学反応とは?

電気化学界面はどこに:どの部分の反応を注目するといいの?

電気二重層はどこに:空間電荷層はあるの?

電解質内のイオン拡散:なぜ速く拡散するの?

電解質と電極との間のイオンの受け渡しは?

インターカレーション反応とは:イオンの受け渡しと価数変化(金属イオン?酸素?)

物質設計の出番

物質設計は役に立つのか

導電率はどこまで高くなるか

輸率1の不思議

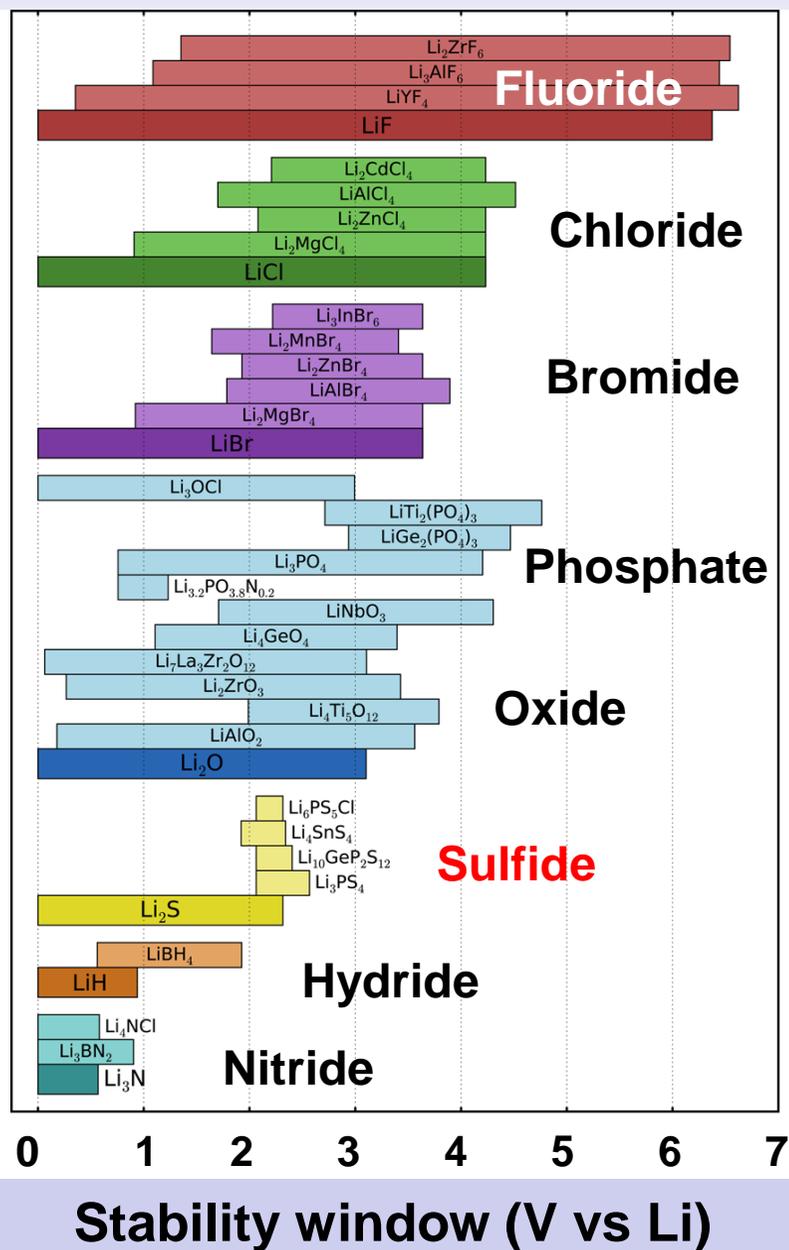
容量を上げるために、電流をとるために(放電・充電)

安定性をあげるために

元素の種類、物質の種類と電池

Electrochemical window

$F > Cl > Br > O > S > H > N$

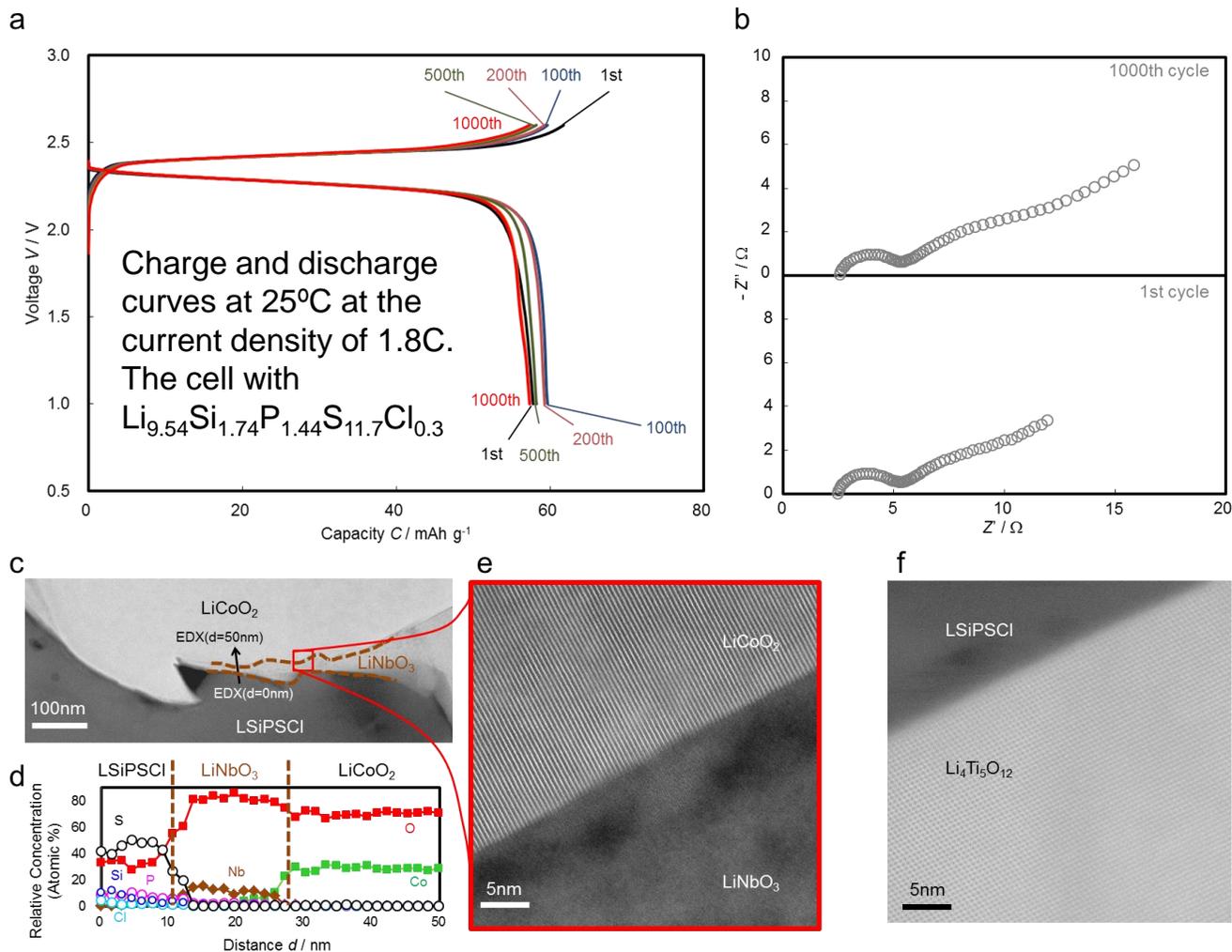


W. D. Richards, Y. Wang, L. J. Miara, J. C. Kim, G. Ceder, Energy & Environmental Science, 9, 32728 (2016).

全固体電池のサイクル試験後の界面構造



Tokyo Tech

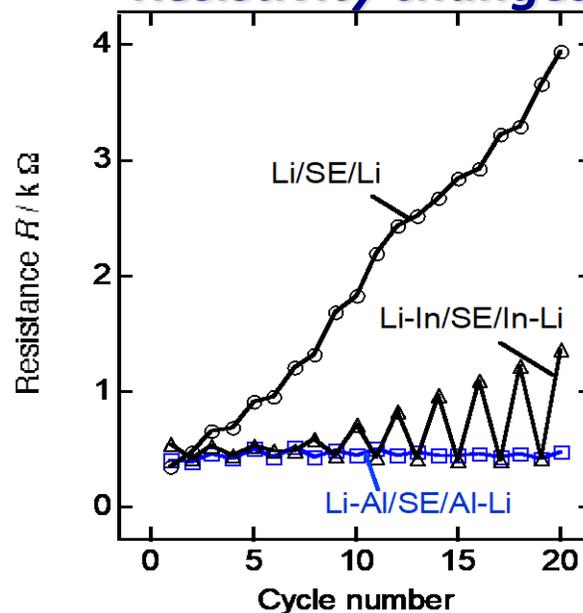


Impedance spectra of cell at 1st cycle and after 1000th cycles

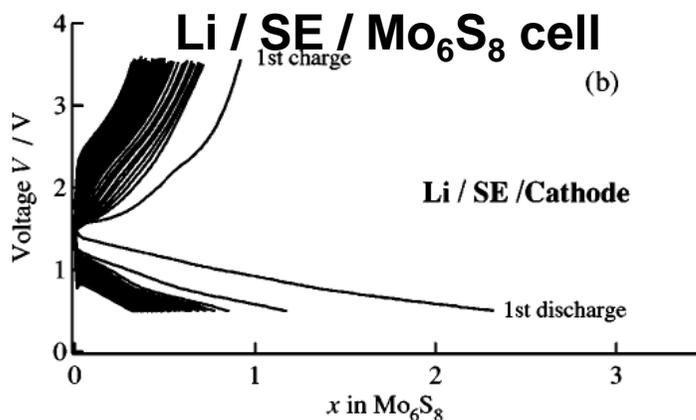
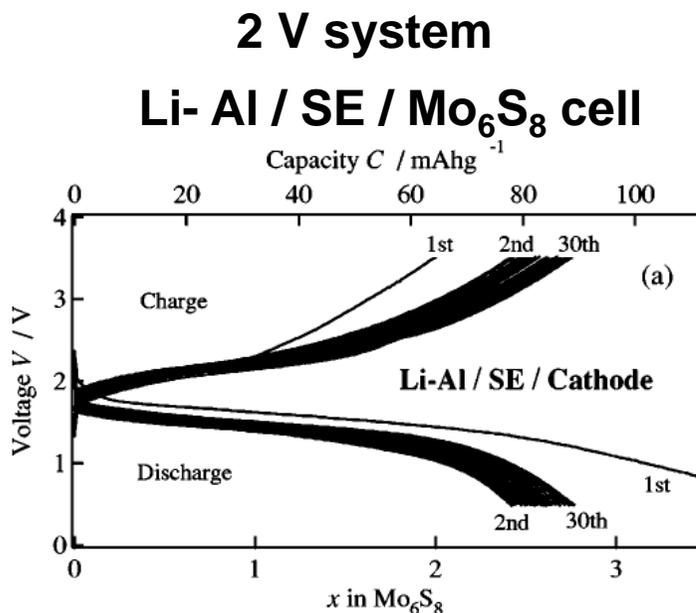
TEM image of the interface of LiNbO_3 -coated LiCoO_2 and $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ after the cycle examination. **(d)**, EDX line spectrum. None of the element of $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ diffused into LiCoO_2 . **(f)**, TEM image of the interface of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$. The interface and crystal structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is not greatly deteriorated after the cycling.

固体電解質thio-LISICONと合金負極との界面

Resistivity changes with cycling

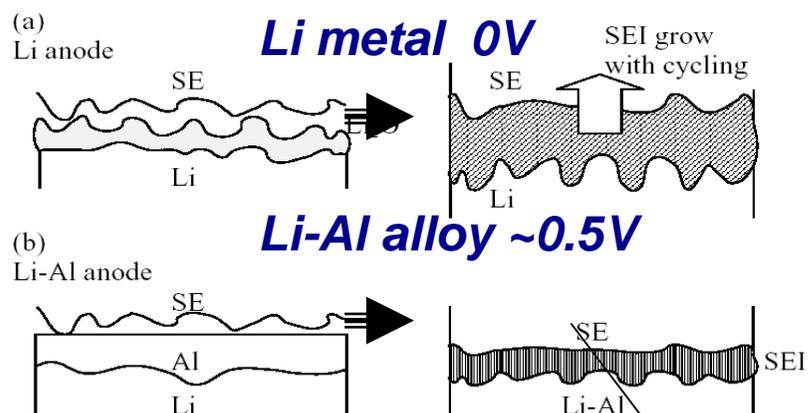


Li/SE/Li, Li-Al/SE/Al-Li and Li-In/SE/In-Li cells. Current passing through the cell, 1.28 mA cm^{-2} for 20min at each cycle.



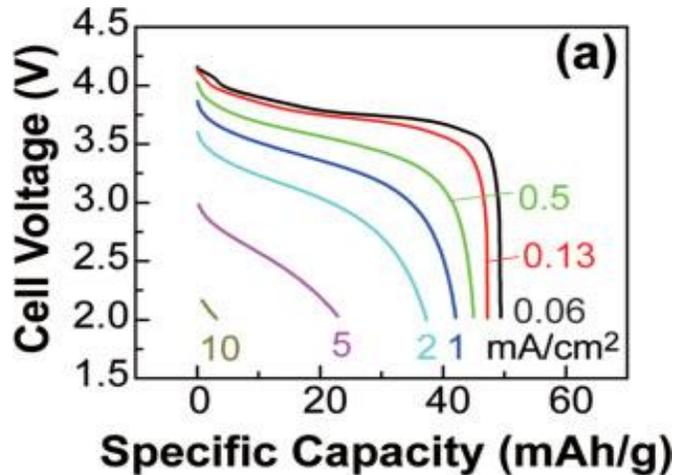
Current density of 1.3 mA/cm^2 (1.3 C rate)

After electrochemical reaction



Breathing interface, Tight contact

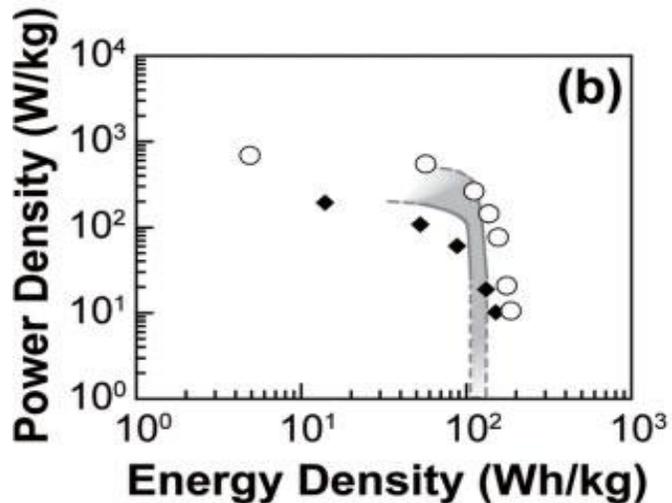
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coated LiCoO_2 for solid-state battery



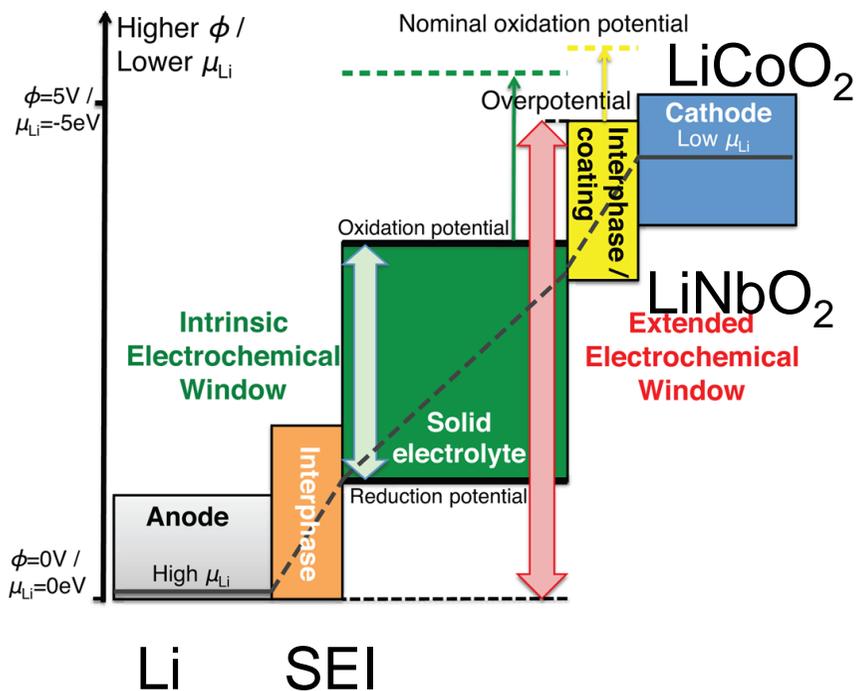
Space charge layer forming at the interface caused electrolyte decomposition

The cell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coated LiCoO_2 / SE / Carbon

High-Rate Capability of solid-state cell using surface modification of cathode materials



High-rate capability of C/ LiCoO_2 batteries. a) Discharge curves of the battery at various current densities. The horizontal axis indicates the specific capacity that was calculated on the basis of the weight of both the cathode and anode mixtures (12.7 mg + 5.1 mg). b) Ragone plots. The plots for the present battery with the coated LiCoO_2 (O) were derived from the discharge curves in (a). Data for the batteries with the uncoated LiCoO_2 (◆) are also plotted. The shaded area indicates energy and power densities of commercialized lithium-ion.



Combination of
Cathode material, coating materials
and SE materials

SE materials for separator

Anode materials and SE materials
Anode materials and coating materials
and SE materials

For the SE materials
Need variety of various properties
Ionic conductivity
Electrochemical window
Chemical stability
Stability to coating materials

Schematic diagram about the electrochemical window (color bars) and the Li chemical potential profile (black line) in the all-solid-state Li-ion battery. The profile of chemical potential is schematic in this plot and may not be linear. The high μ_{Li} in the anode (silver) and low μ_{Li} in the cathode (blue) are beyond the stability window of the solid electrolyte (green). The observed nominal electrochemical window is extended by the overpotential (dashed line) and by the interphases (orange and yellow), which account for the gap of μ_{Li} between solid electrolyte and electrodes across the interfaces.

固体電池の電池反応とは

イオン輸率 1

リチウムイオン濃度 大

固体・液体界面

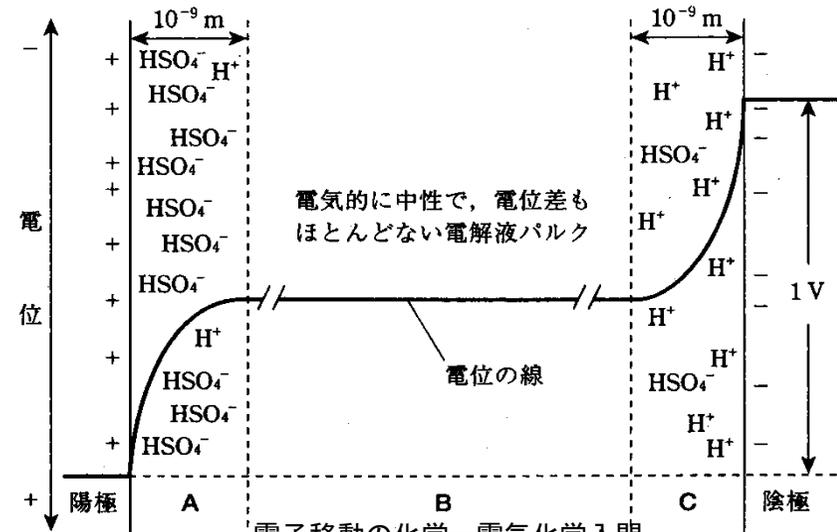
- 電荷交換が金属電極表面で進行
- 酸化還元が金属電極表面で進行

半導体電極・液体界面

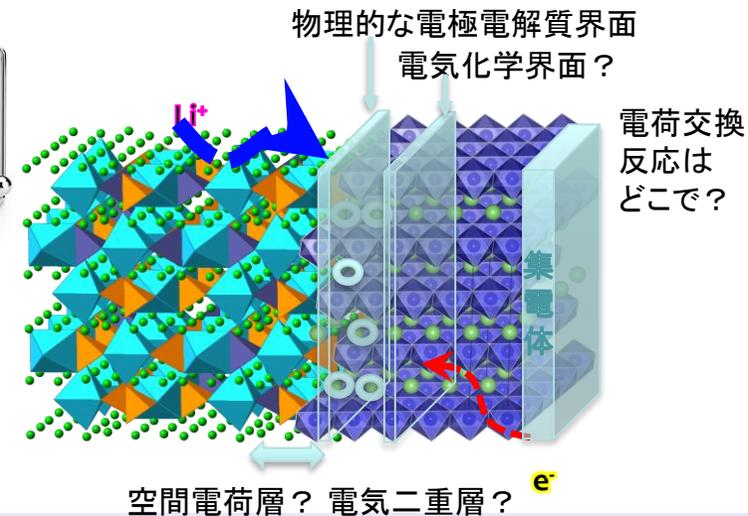
- 電気化学界面は固体・液体界面？電極内部？

半導体電極・固体電解質

- 電気化学界面はどこ？
- イオン拡散のドライビングフォースは？
- 固体電解質物質内で濃度勾配が存在しない？
- 固体電解質物質内で電場勾配は存在するか？

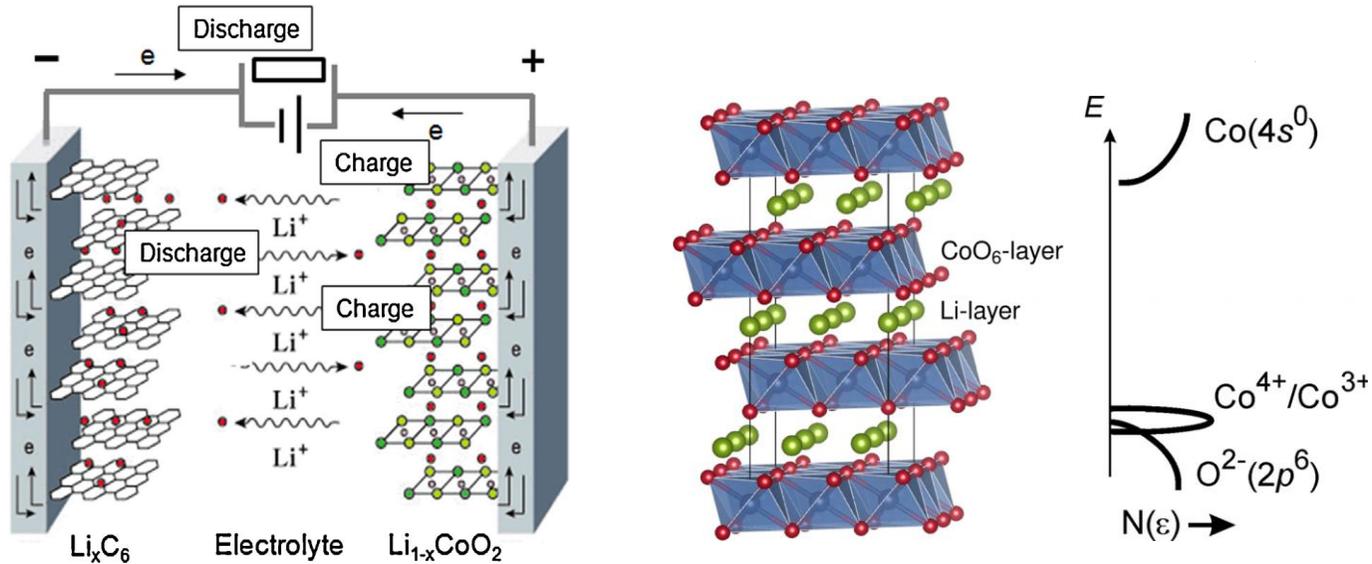


電子移動の化学—電気化学入門
渡辺正, 中林誠一郎著, 朝倉書店



濃度分布? 電位分布? 濃度分布? 電位分布?

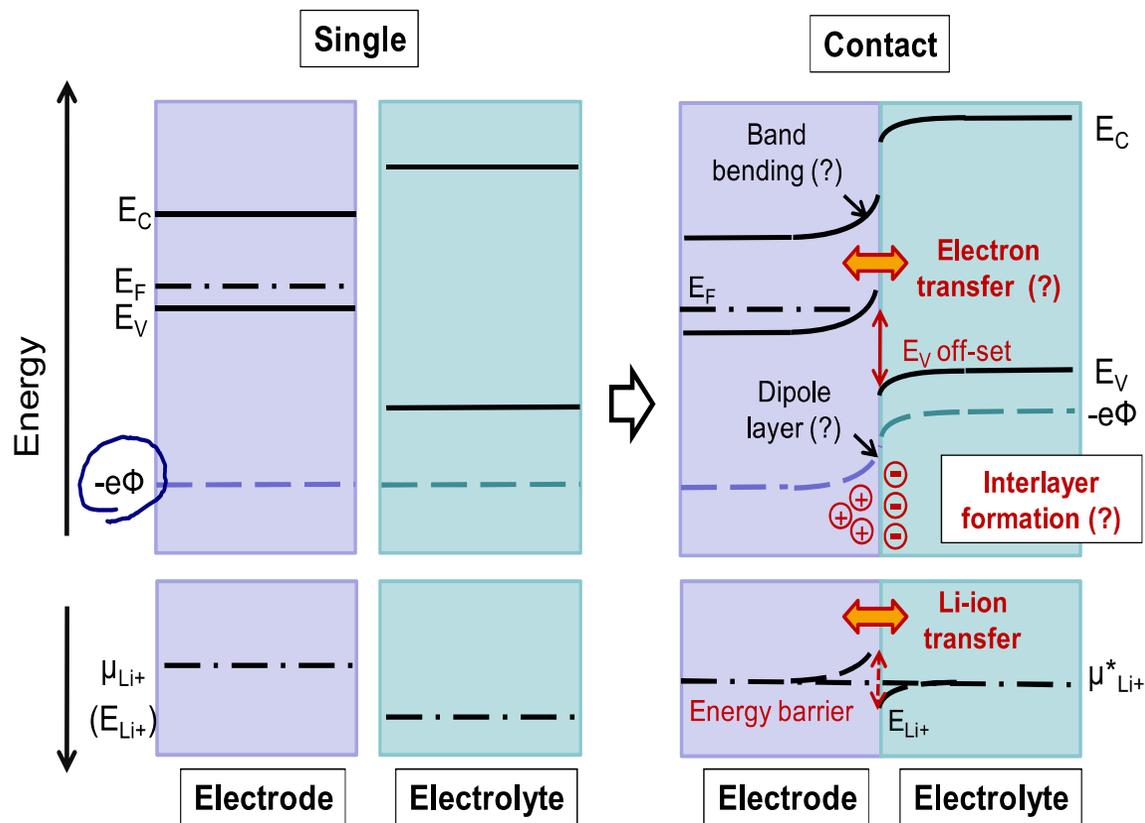
インターカレーション電極における電池の起電力の取り扱い



インターカレーション電極において、起電力の熱力学的な扱いは、Scrosatiらによってなされている。水溶液系では標準水素電極を基準とした取り扱いしているため、イオンの寄与と電子の寄与を分離する必要が無いが、非水溶液系の場合は、双方の寄与を明らかにする必要がある。また、遷移金属のエネルギー準位を取り扱うことによって、エネルギー準位が実測可能なものとなる。

インターカレーション電極の界面電子構造

インターカレーション電極は、多くの場合半導体である。電解質も半導体として捉えることができる。半導体電極と電解質の接合によって、 μ_{Li} は平衡状態になる。このため、電極と電解質のあいだでは、電位のギャップと界面でのポテンシャル勾配が生じる。ここで、我々が測定可能な物理量は何か、接合後のダイアグラムを描くことは可能かという課題がある。

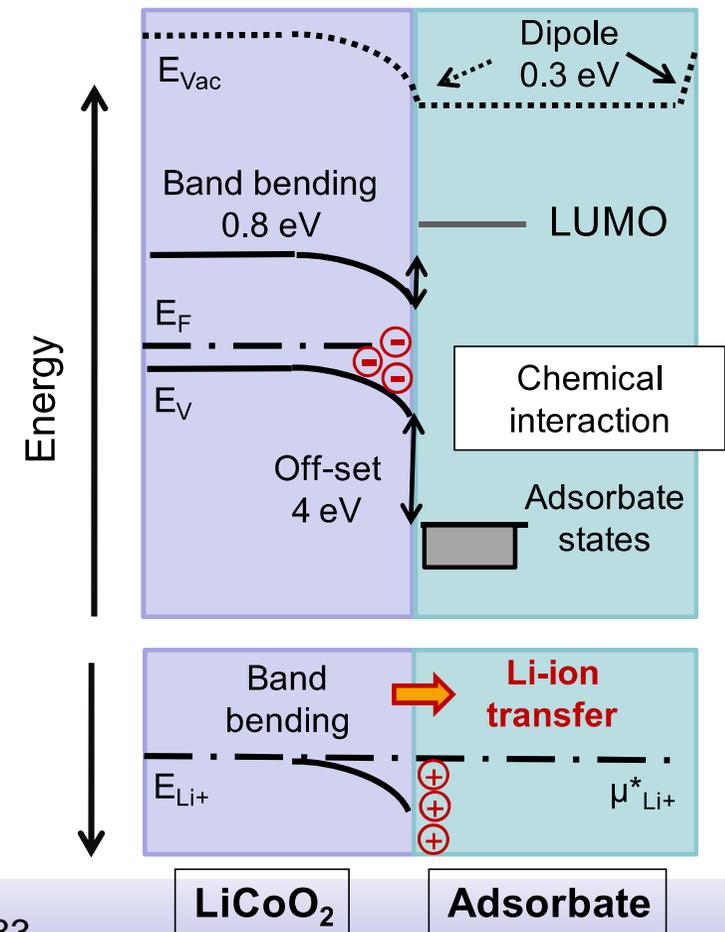


- ・ 固液界面、固固界面の観測手法の展開
- ・ 様々なモデル系薄膜電池の作製が可能 (nm領域の検出)
- ・ 界面(固体)の結晶構造変化、電子構造変化の検出が可能
- ・ 界面(液体)の濃度変化の検出が可能

バンド図を描くことは、何の役に立つのか

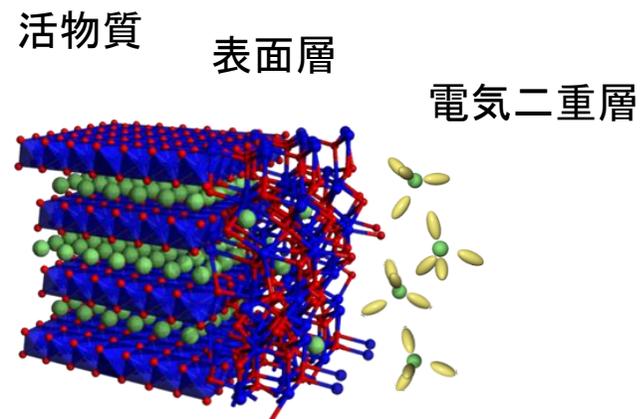
- ・ LCO/DECのバンドダイアグラム
 - 界面にたまった電子(もしくはホール)が電解質のHHOMO準位と近い場合、電解質の酸化還元に使われる。電解質の分解を引き起こす。
- ・ これからの展開
 - 固体電池の正極材料のコーティング
 - どのようなバンドダイアグラムになるか、未知の領域。

Electron energy level diagram of the LCO/DEC interface after exposure to 8L (upper part). Presumed ion energy levels are also indicated (lower part). We observe some chemical interaction, but no extended surface layer formation. Note that individual dipole contributions, i.e. surface and interface, cannot be resolved.



充放電時にイオンが脱挿入
 ➡ 電極材料の構造変化と化学状態変化

構造解析 (XRD, Raman, AFM...) ← 電子状態解析 (XAFS, XES, XPS...)



Operando分光の手法

手法	明らかになる電子状態	分析長	デメリット	Operando計測の実績
XAFS	3d系p軌道、p-d混成軌道のLUMO	数 μm – mm	LUMOを観測	多数
SX-XAFS	3d系d軌道、軽元素(酸素など)のLUMO	1 nm – 500 nm	要真空、LUMOを観測	少数
XPS	全元素の内殻準位、価電子帯	1-2 nm	要真空	無
HAXPES	全元素の内殻準位、価電子帯	数10 nm	要真空	無

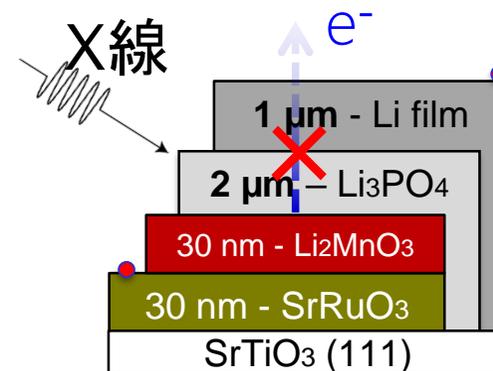
➡ 集電体層を用いた *operando* 測定が可能

➡ 全固体蓄電池の電子状態変化を可視化するための
 operando HAXPES計測

電解質, 負極が積層・正極の電子構造情報の取得の課題

- 分析法の課題
 - 解体電極の分析
 - エッチングによる積層物の除去
 - 断面からの情報取得
 - サンプル作製時の影響が排除できない
- 電池反応中の電子構造・固固界面状態変化のその場(電池系を維持した状態での)観察は困難

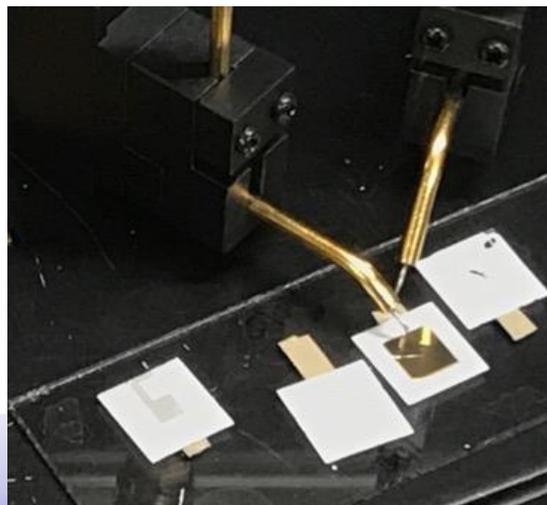
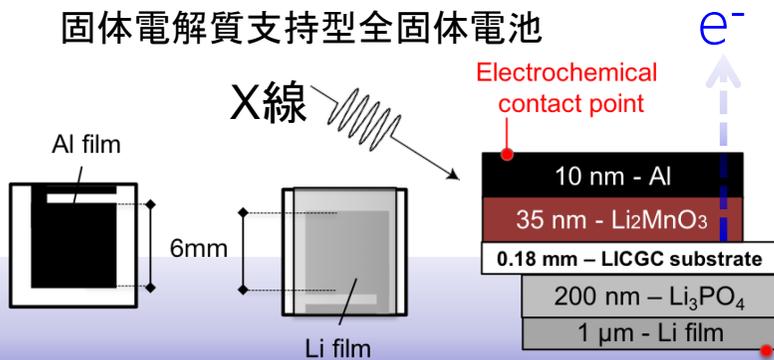
従来の積層型全固体電池



固体電解質支持型セル, 電子構造その場観察

- 電池系を維持した状態で, 電極/固体電解質界面の反応解析が可能
 - *Operando* 硬X線光電子分光 (HAXPES)測定による反応機構解析へ

固体電解質支持型全固体電池



Operando HAXPES装置構成



Tokyo Tech

革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発
RISING2 Beamline BL28XU

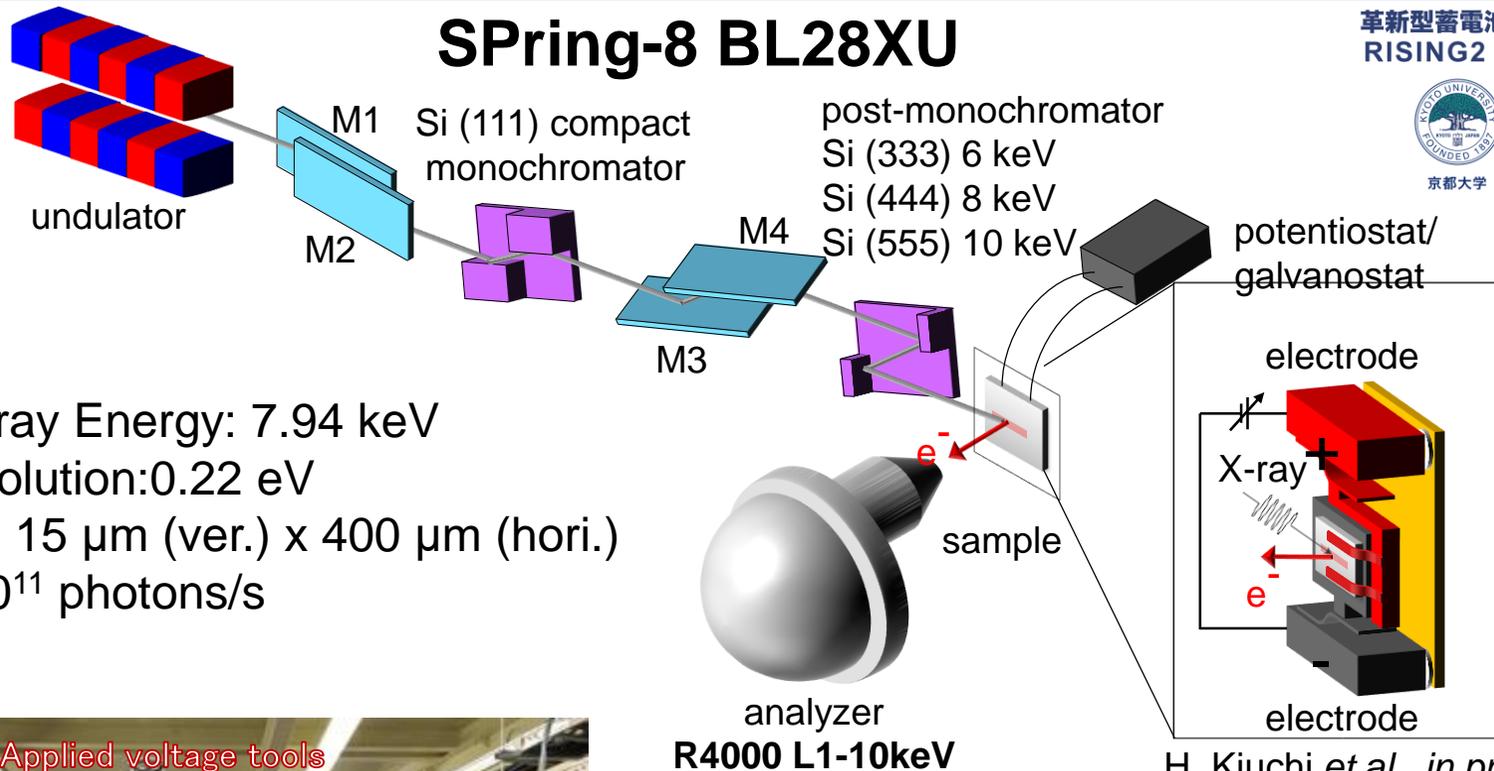


京都大学



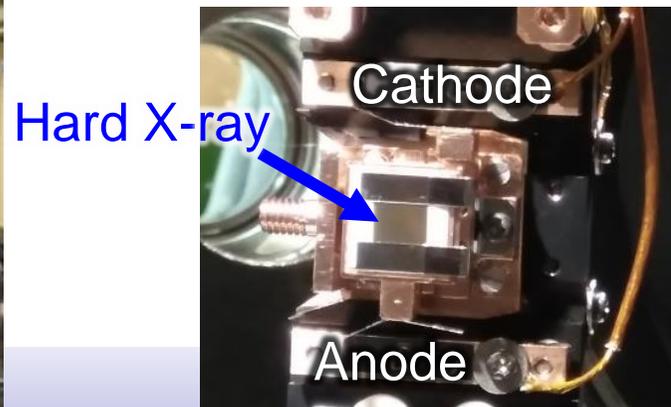
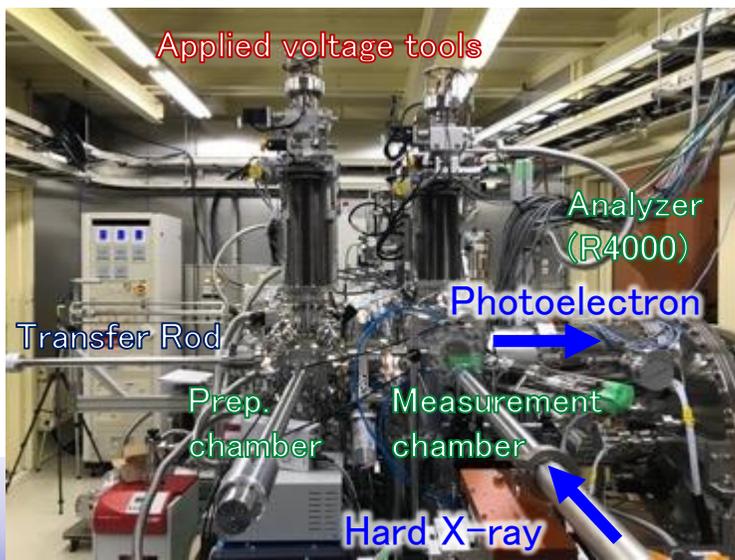
新エネルギー・産業技術総合開発機構

SPring-8 BL28XU

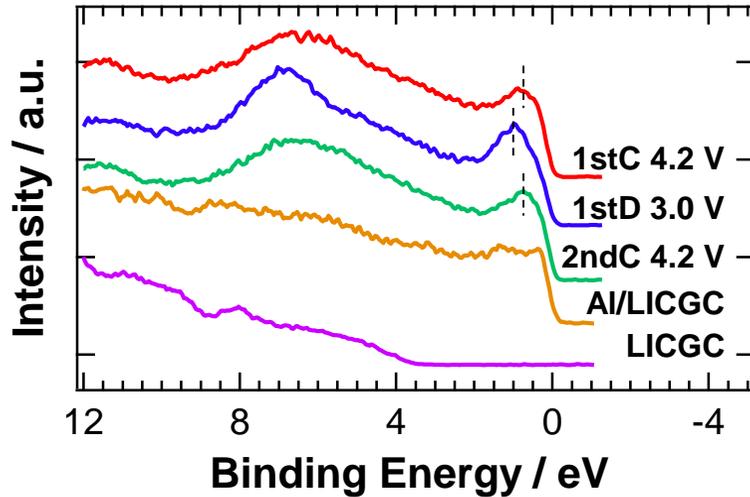


Incident X-ray Energy: 7.94 keV
Energy resolution: 0.22 eV
Beam size: 15 μm (ver.) x 400 μm (hori.)
Flux: 2 x 10¹¹ photons/s

H. Kiuchi *et al.*, in preparation.

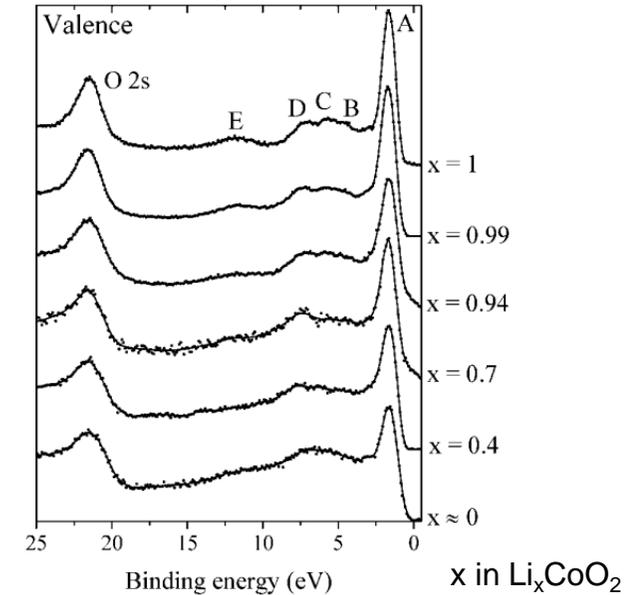


In situ HAXPES Valence band



規格化: ピーク面積

Calibration: Au 4f 84.0 eV



L. Daheron *et al.*, Chem. Mater. **20**, 583 (2008).

- Co 3dの状態を観測
- 充電にともないCo 3d(t_{2g})ピークが低BE側にシフト
放電に伴い高BE側にシフト
- Co 3d(t_{2g})ピークが充電に伴い、 E_F にかかる
電子伝導性の向上と相関

A: 1.7 eV Co3d(t_{2g})

B: 4.4 eV O2p

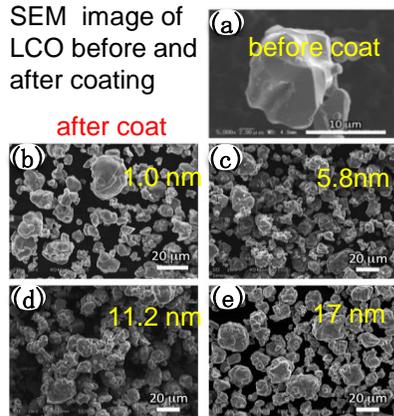
C: 5.7 eV O2p-Co3d

D: 7.3 eV O2p-Co4s-4p

“粉体”で構成される全固体電池



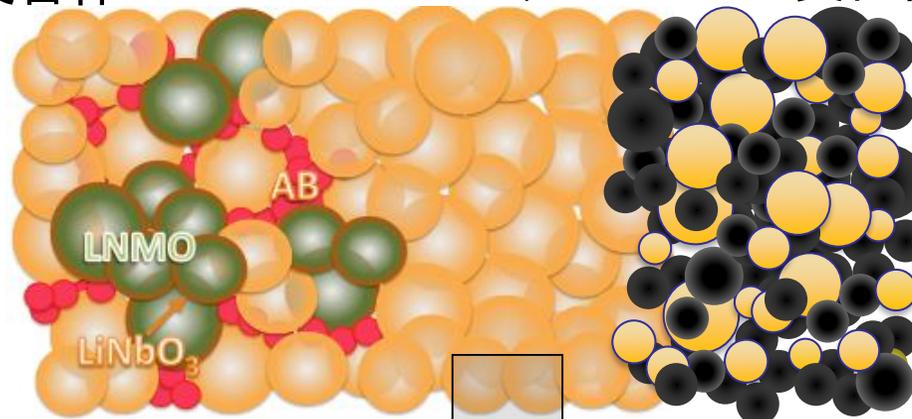
SEM image of LCO before and after coating



正極複合体

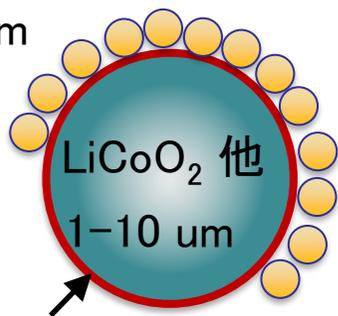
セパレーター

負極複合体



・低温焼結によるVoidの除去

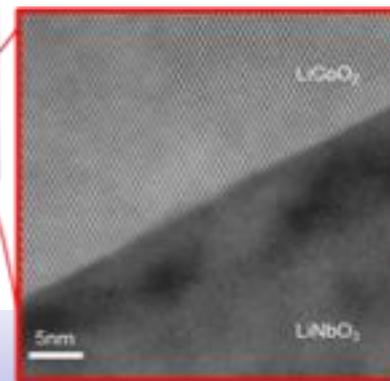
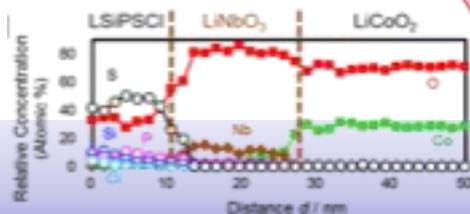
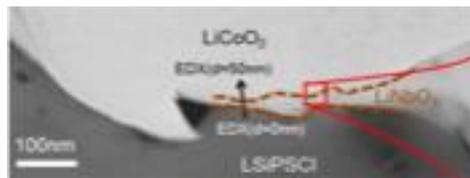
SE < 1um



LiNbO₃ Coat 1-10 nm

・複合化 (C, Si)
・nmオーダーで均質な表面/界面

・粒界制御
・焼結による緻密化





Thank you for your attention
ご静聴ありがとうございました

