



電気化学デバイス電極において生じる 不均一な電気化学反応の3次元その場観察

木村 勇太

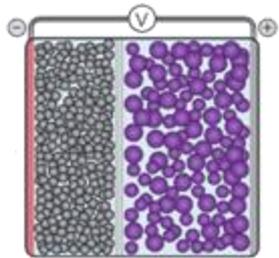
東北大学 多元物質科学研究所

TOHOKU
UNIVERSITY

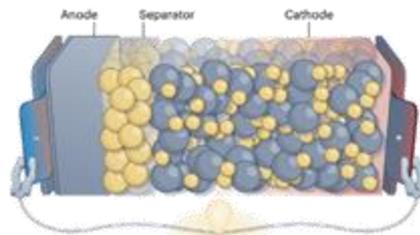
こういった思いで、何を研究をしてきたか？

主な研究対象：全固体電池

現行のリチウムイオン電池



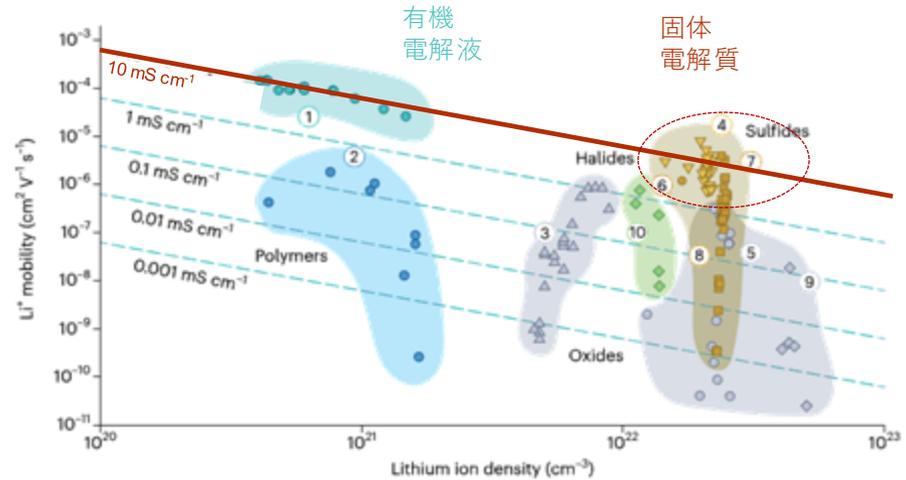
全固体電池



<https://www.themofisher.com/>
J. Janek *et al.*, *Nat. Energy*, 1 (2016)161-141

有機電解液を無機固体電解質で置き換えることで、全ての部材を固体化した、新しいタイプのリチウムイオン電池

有機電解液に匹敵する導電率をもつ固体電解質の開発

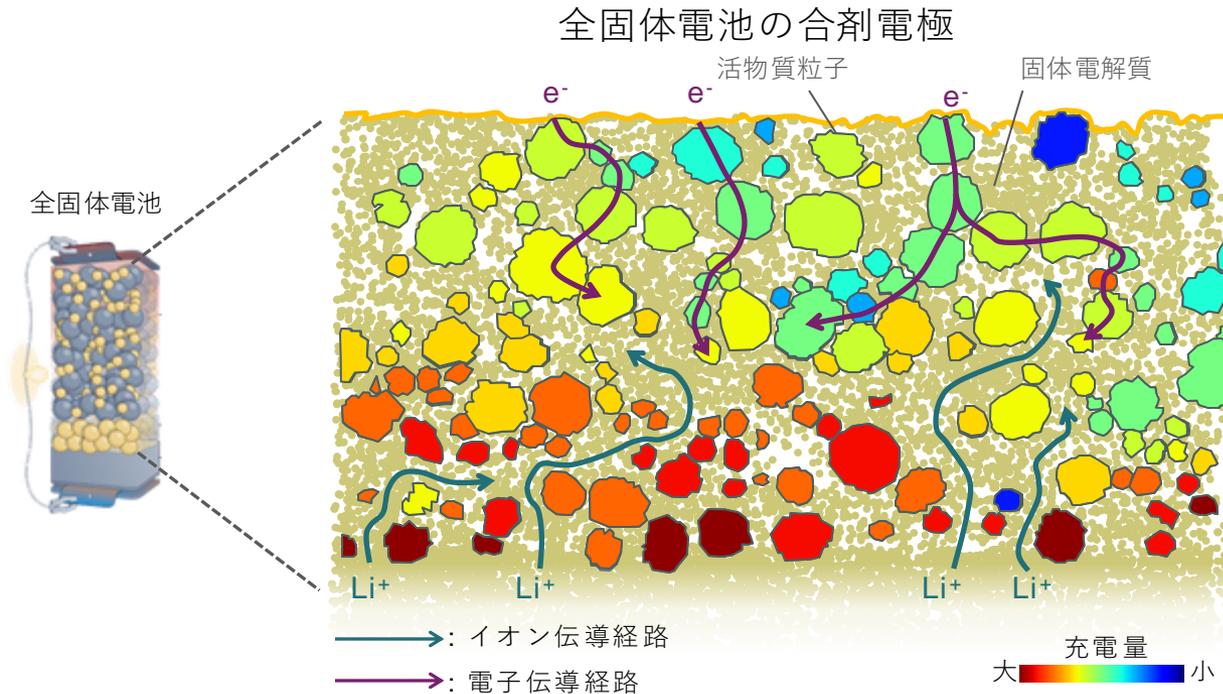


J. Janek *et al.*, *Nat. Energy*, 8 (2023)230–240.

☹️ 出力特性やサイクル特性に課題があり、実用化はなかなか実現できていない

☹️ “材料本来の高い性能”から期待される“優れた性能”がなかなか実現できていない

合剤電極内の不均一な充放電反応



- ・ 極めて多くの活物質(Liを貯蔵する物質)、固体電解質粒子および空隙が3次的に分布し、複雑な微細構造を形成
- ・ 電極内の固体電解質、活物質は、それぞれイオン、電子を伝導する役割を担う
- ・ 微細構造が複雑ということは、イオンおよび電子伝導パスも複雑であることを意味する
→特に高電流での充放電下で、電極内で局所的にイオンや電子の輸送が滞る

・ 電極内で反応が不均一に進行(反応分布が形成される)

- ☹️ 反応分布が形成されると、電極内の活物質を使い切れないため、深刻な容量・出力の低下につながる
→どれだけ優れた活物質材料を使っても、効果的に電池性能を向上させることができない状況に陥る

高性能な全固体電池を開発するためには、電極内の反応分布を直接観察し、反応分布の形成要因を明らかにすることで、反応が均一に進行するような電極設計指針を立てる必要がある

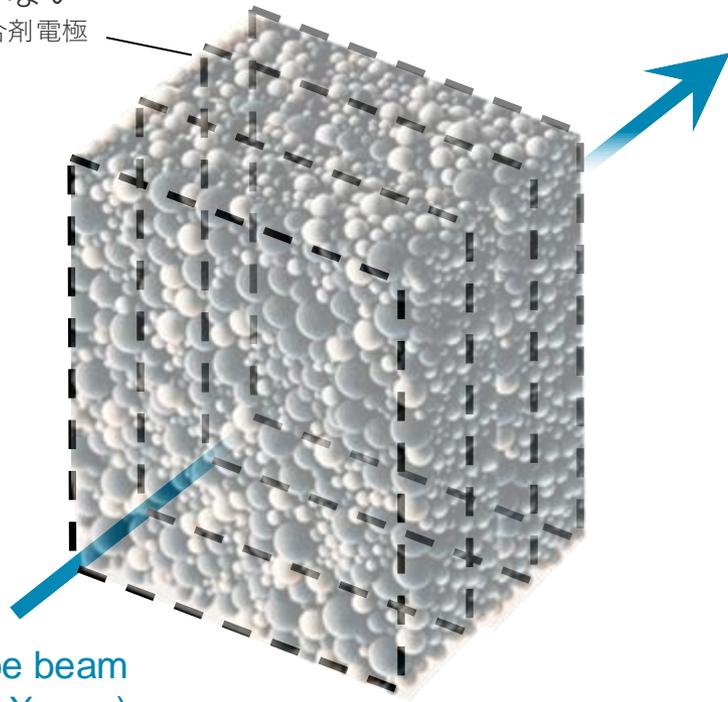
本研究の目的

- 電極内の反応分布を観察するための可視化計測技術を新たに開発する
- 全固体電池合剤電極内に形成される反応分布を観察し、反応分布の形成要因を明らかにする
- 反応が均一に進む(活物質の性能を最大限発揮できる)電極の設計指針を探索する

既存の反応分布観察手法の問題点

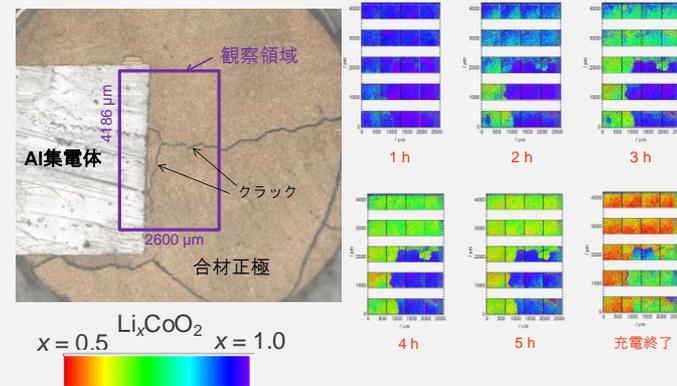
既存の技術では反応分布の1または2次元的な観察しか行えない

合剤電極



Probe beam
(e.g. X-rays)

✓ 透過型の観察手法(e.g. 2D-XANES)



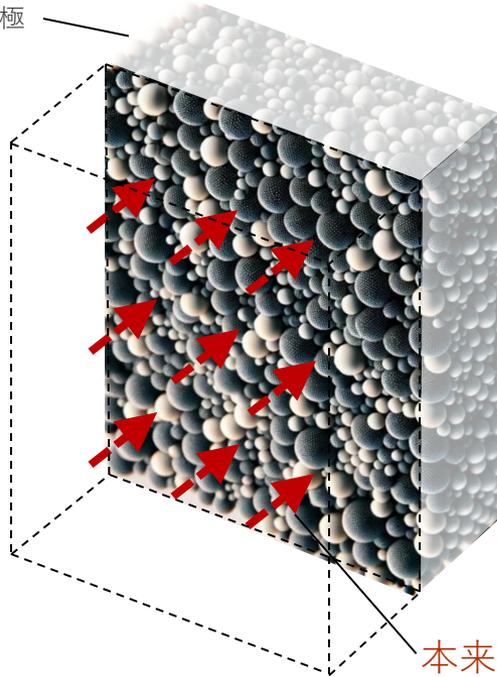
M. Fakkao, Y. Kimura et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*,
125(4)(2017) 299-302.

☹️ 情報がプローブビームの方向に平均化/積算されてしまう

反応分布可視化技術 ~既存の技術とその問題点~

既存の技術では反応分布の1または2次元的な観察しか行えない

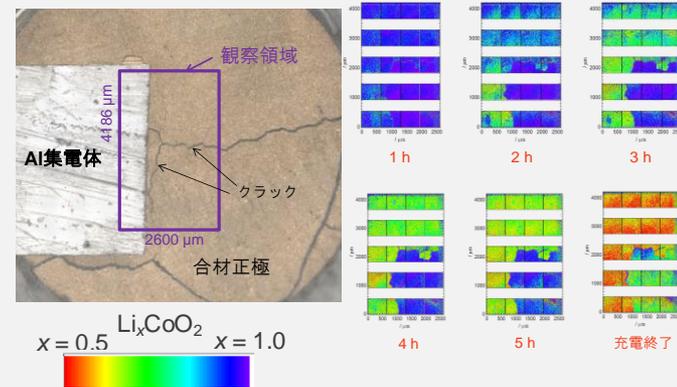
合剤電極



本来バルクの中にあれば
流れていた電流

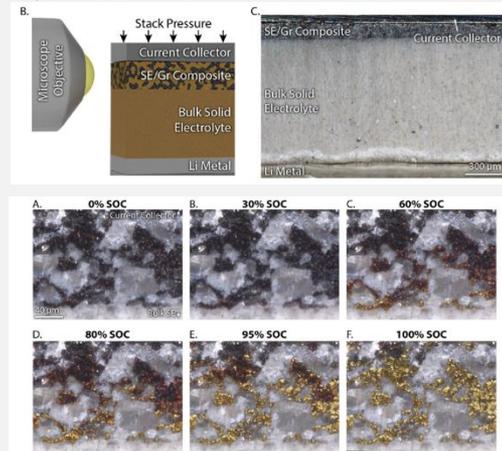
- ☹️ • どれだけ綺麗に断面を出しても、断面の状態は、それがバルク内部にあった時とは異なる
- 断面の反応分布が、バルクの反応分布と同じという保証はない

✓ 透過型の観察手法 (e.g. 2D-XAFS)



M. Fakkao, Y. Kimura et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**(4)(2017) 299-302.

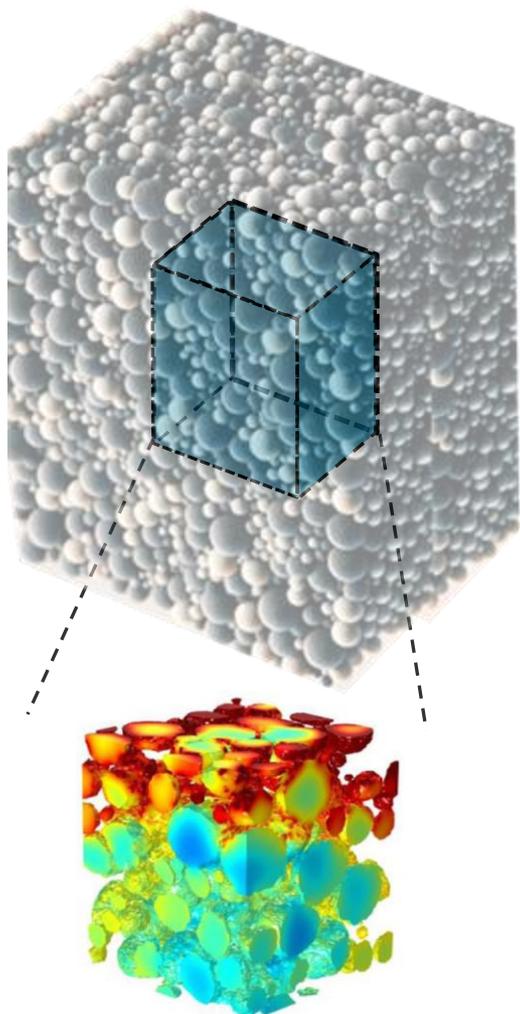
✓ 断面観察手法



A. L. Davis et al., *ACS Energy Lett.*, **6**(2021)2993–3003.

理想的な反応分布可視化技術

電極内の反応分布を正しく理解するためには、電極内の**バルク内部**の反応分布を、**3次元的に**観察できる技術が必要



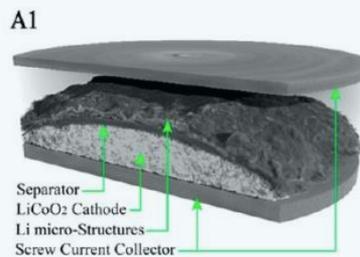
Low high
SOC

X. Lu et al., Nat. Commun., 2020, 11, 2079.

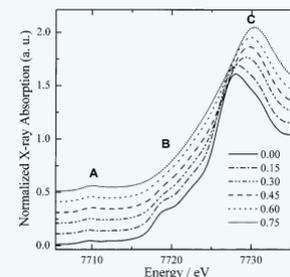
3次元化学イメージング技術 CT-XANES法

コンピュータ断層撮影法 (CT法)

X線吸収端近傍構造法 (XANES法)



F. Sun et al. ACS Energy Lett.,
3, 2018, 356–365.



W.-S. Yoon et al., J. Phys. Chem. B,
106, 2002, 2526–2532.

3次元内部構造可視化技術

分光化学分析技術

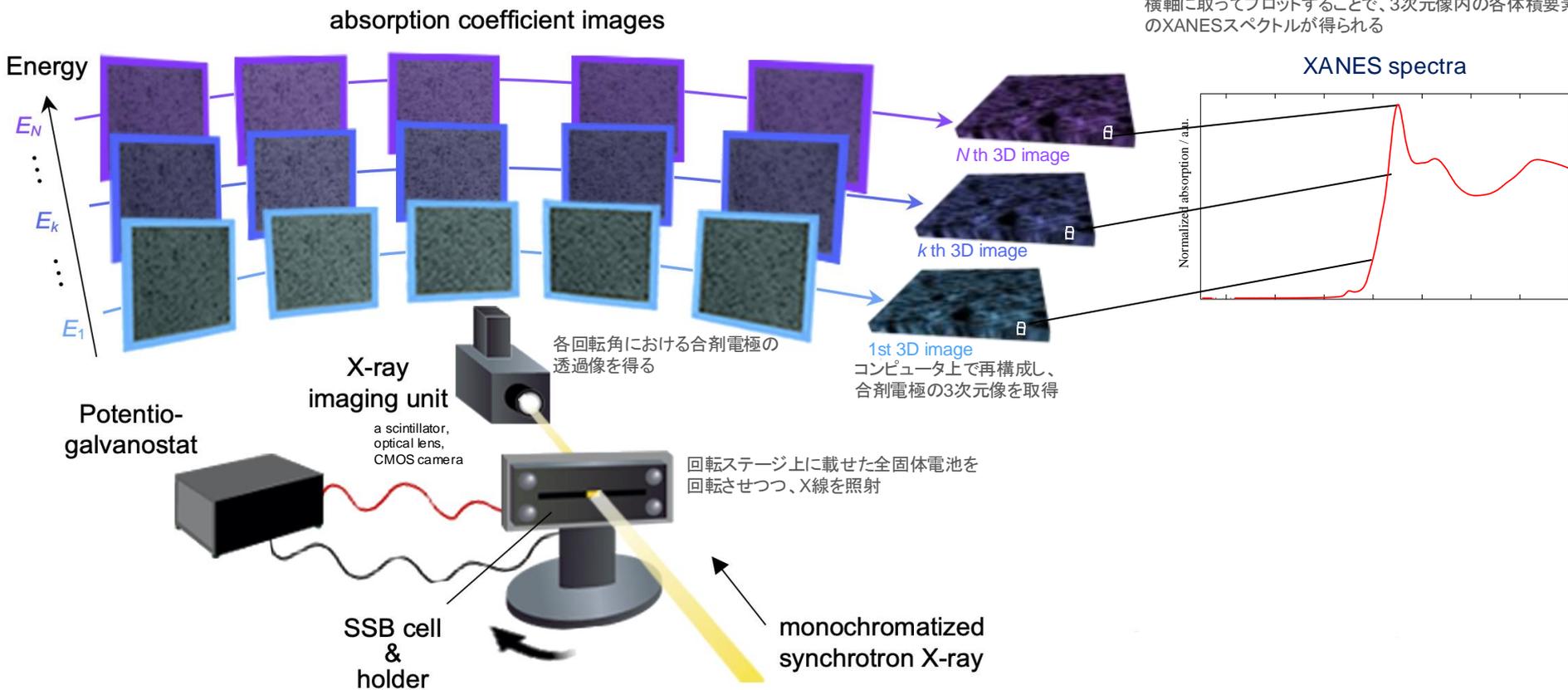
を活用し、合剤電極内部の反応分布を
3次元的に可視化できる技術の開発を行ってきた

CT-XANES法を使って、どのように電極内の反応分布を3次元的に観察するか？

CT-XANESの実験セットアップ

入射X線のエネルギーを少しずつ変えて同様の測定を行うことで、各エネルギーでの合剤電極の3次元像を取得

各3次元像の同じボクセルの吸光度をX線のエネルギーを横軸に取ってプロットすることで、3次元像内の各体積要素のXANESスペクトルが得られる



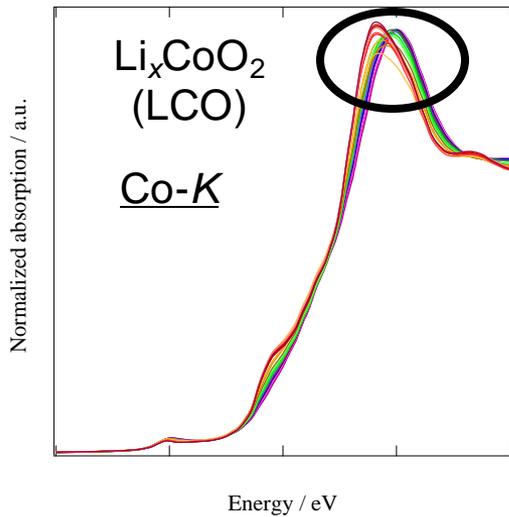
Y. Kimura et al, ACS Appl. Energy Mater., 2020, 3, 7782–7793.

3次元像内の各体積要素のXANESスペクトルが得られる

CT-XANESによる反応分布の3次元可視化

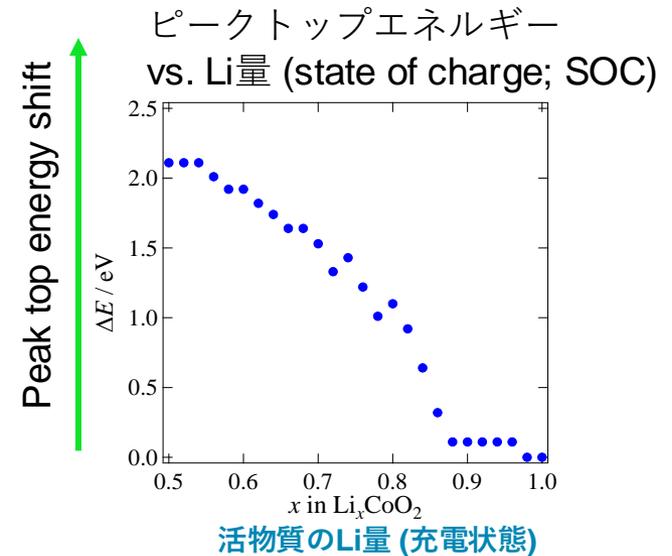
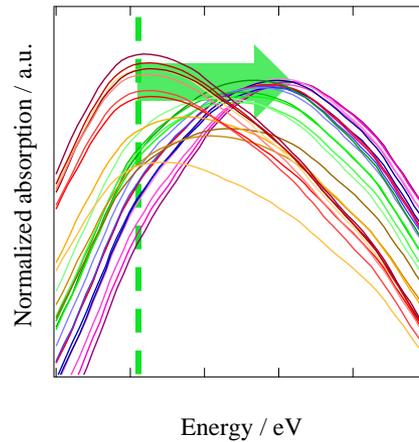
多くの活物質のXANESスペクトルは、充放電に伴い変化する

Co-K edge of Li_xCoO_2 (LCO)



満放電

満充電

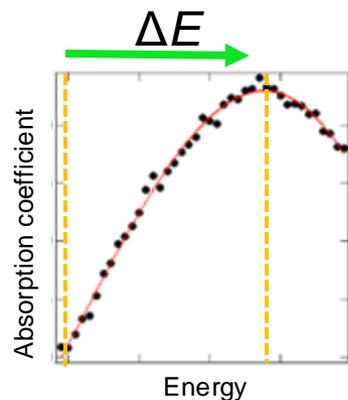
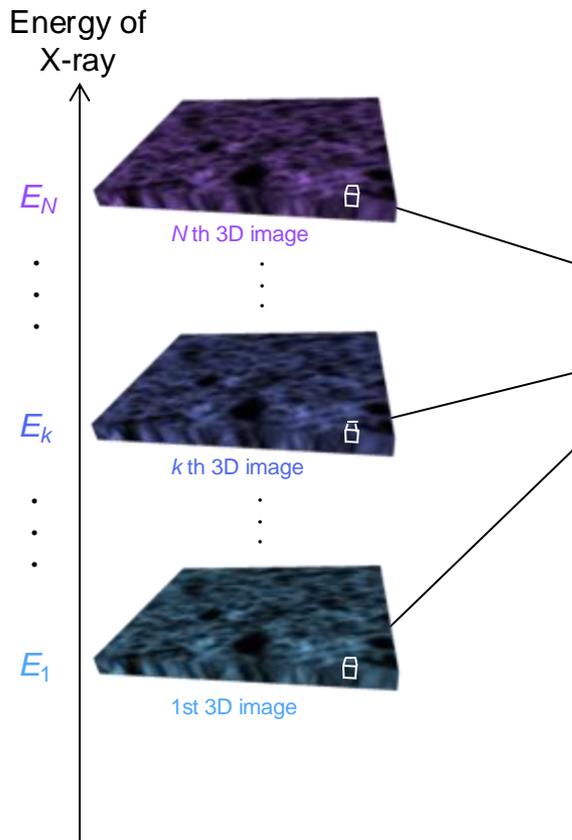


T. Nakamura, Y. Kimura *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 2118–2124.

XANESスペクトルのピークトップエネルギーのシフト量から、活物質のLi量を推定可能

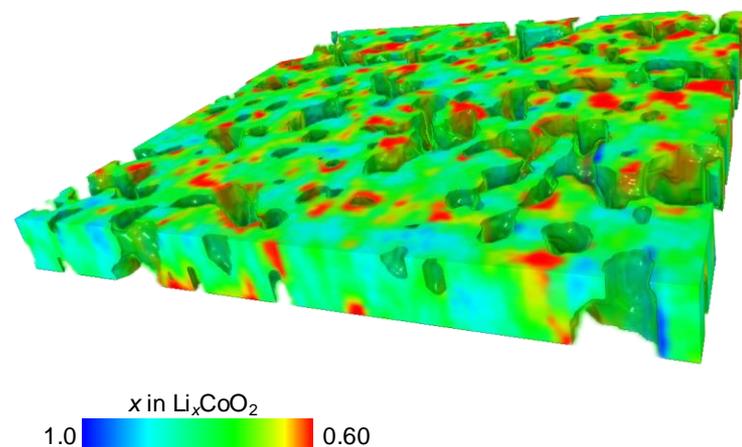
CT-XANESによる反応分布の3次元可視化

CT-XANES



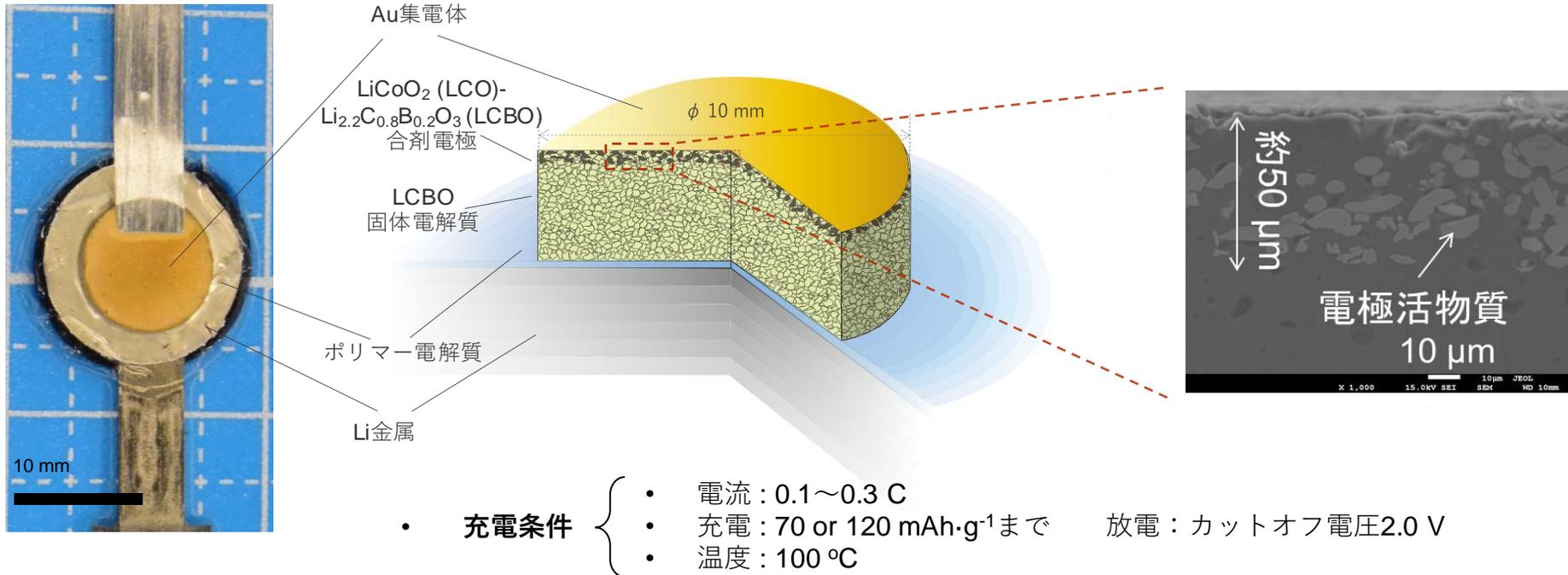
3次元像内の
各体積要素における
活物質のXANESスペクトル
→各体積要素における
活物質のLi量

合剤電極内の活物質のLi量分布
(反応分布)の3次元図



モデル全固体電池

T. Okumura *et al.*, *Solid State Ionics*, **288**, 248-252 (2016)



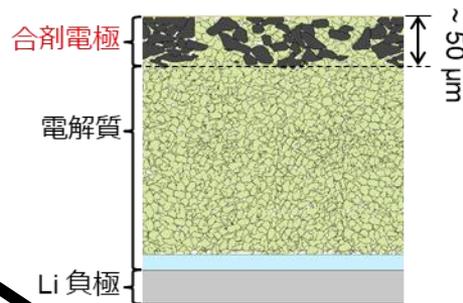
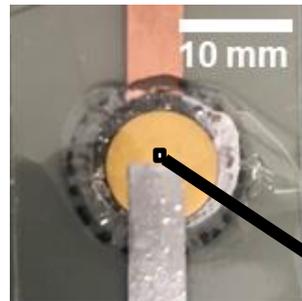
活物質にLCOを用いた、厚み約50μmの電極をもつ
モデル全固体電池を対象に、計測を行ってきた

先ほどのモデル全固体電池を実際に充放電し、CT-XANES計測

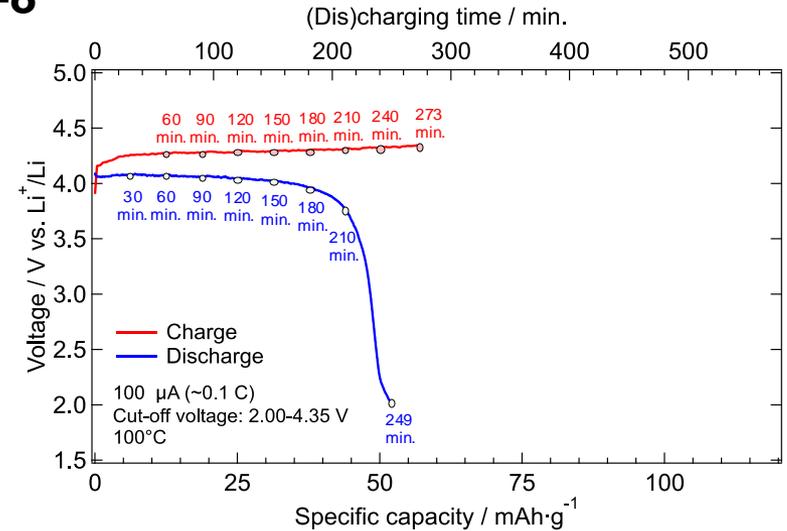
Y. Kimura, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 3629 (2020).

正極反応の3D時間追跡 @ BL37XU, SPring-8

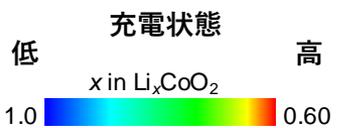
全固体セル外観



80:20 wt% 合材電極



充放電時の合剤電極における反応分布の3次元オペランド観察に世界で初めて成功

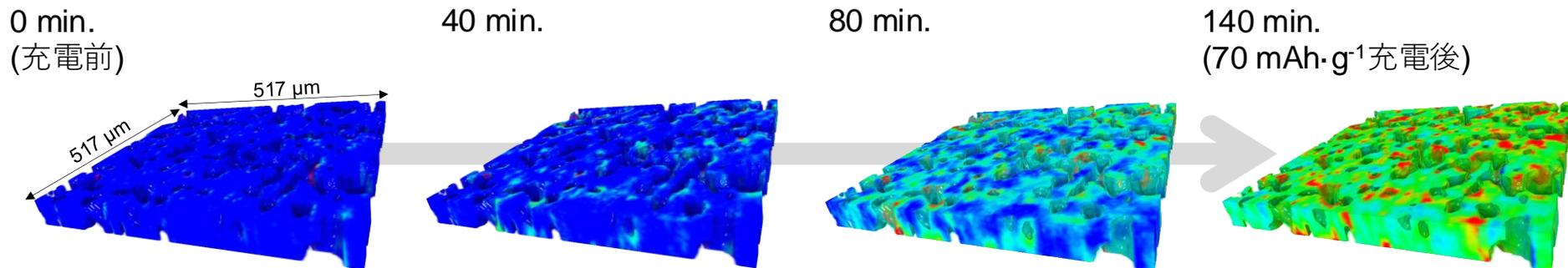


充電に伴って、全体的に徐々に充電状態が高まっていき、
放電時に元に戻っている様子を観察できていることがわかる
さらに、それらが電極内で不均一に進行していることもわかる

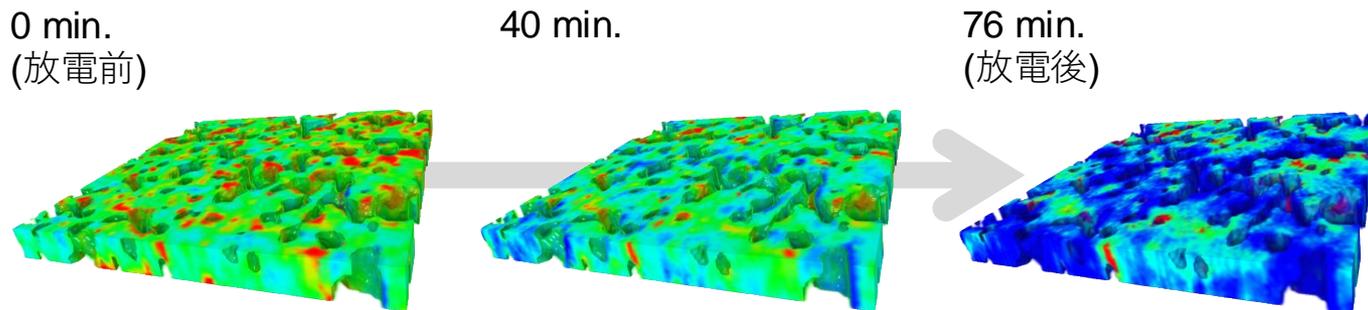
観察領域：630 x 520 x 50 μm, 分解能: 3 μm, 計測時間：~25 min/1測定 12

合剤電極の反応分布

充電



Discharge



Y. Kimura et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11, 3629–3636.

任意の時間における、バルク内の厚さ・面内方向の任意の断面(部位)における反応分布の評価が可能
 →この方法でしか得られない、反応分布形成要因解明のための重要な情報が取得可能

CT-XANESによって得られた情報をもとに、この合剤電極における反応分布の形成要因を解析

なぜ反応分布が形成されるか？

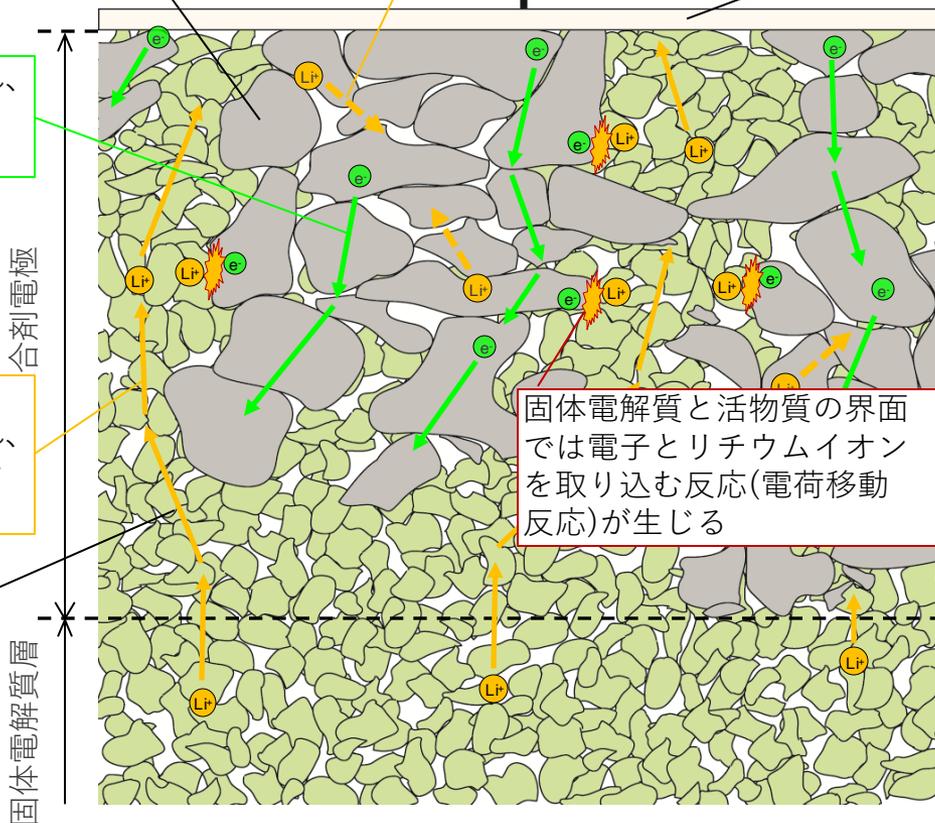
放電時

もし電極内で活物質が凝集している場合、凝集部内部の活物質が反応するために、リチウムイオンが活物質を介しても輸送される必要がある

活物質 集電体

電子が集電体から供給され、電極内を活物質粒子を介して輸送される

リチウムイオンが固体電解質層から供給され、電極内を固体電解質粒子を介して輸送される



合剤電極における充放電反応には、さまざまな物質輸送過程が関与する

- : 固体電解質を介したイオン輸送
- : 活物質を介した電子輸送
- - - → : 活物質を介したイオン輸送
- 🔥 : 固体電解質/活物質界面での電荷移動

反応分布は、これらのいくつかある輸送過程のうちどれかが遅く、充放電反応が局所的に制限されることで生じる

反応律速過程と反応分布

反応分布 → 電極内のいくつかある物質輸送過程のうちどれかが律速となり形成

(A) 固体電解質のイオン伝導が律速の場合

(B) 活物質の電子伝導が律速の場合

(C) 活物質のイオン伝導が律速の場合

(D) 界面での電荷移動が律速の場合

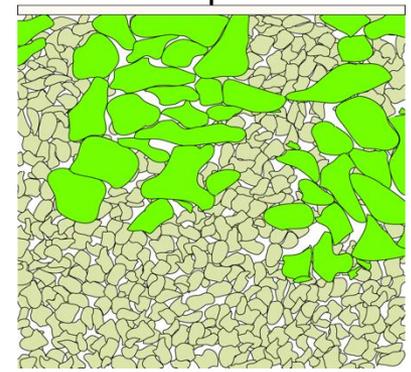
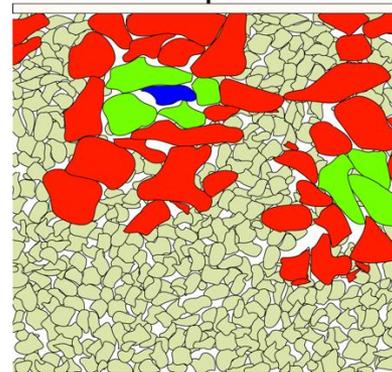
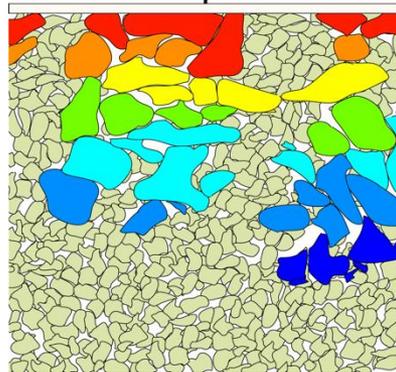
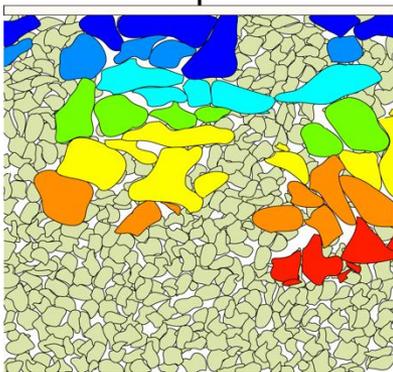
反応量
小  大

集電体側

集電体側

集電体側

集電体側



固体電解質側

固体電解質側

固体電解質側

固体電解質側

電極厚さ方向に反応分布が形成される

活物質の凝集部に
反応分布が形成される

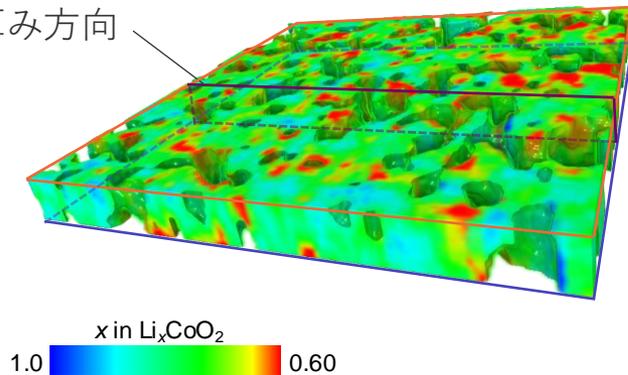
電極内で全体的に
充電状態が低くなるものの、
反応の進行は均一
(反応”分布”は形成されない)

律速過程に応じて、どこにどのように反応分布が形成されるかが異なる
→ 反応分布の形態を解析することで、反応分布の形成要因となる律速過程を特定できる

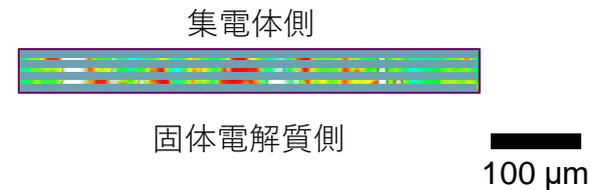
合剤電極の厚さ方向に反応分布は形成されていたか？

70 mAh·g⁻¹まで充電後の合剤電極

(1) 厚み方向



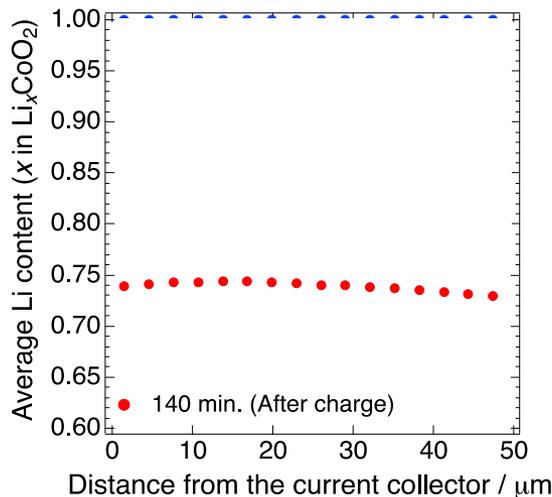
(1) 厚み方向の反応分布



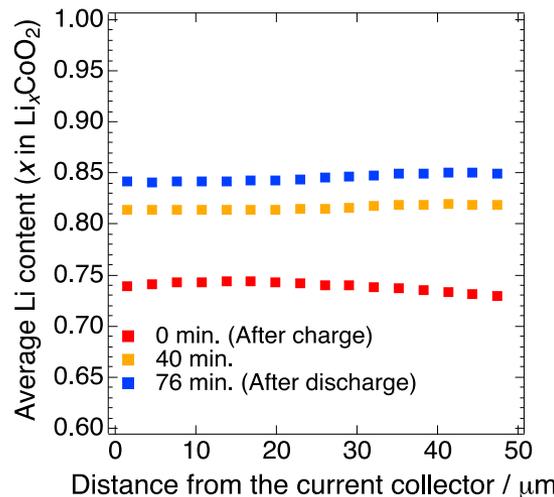
一見，厚さ方向に反応分布はない？

厚さ方向の各スライスにおける平均Li量 vs. 集電体からの距離

充電時



放電時



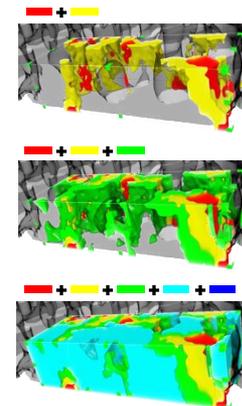
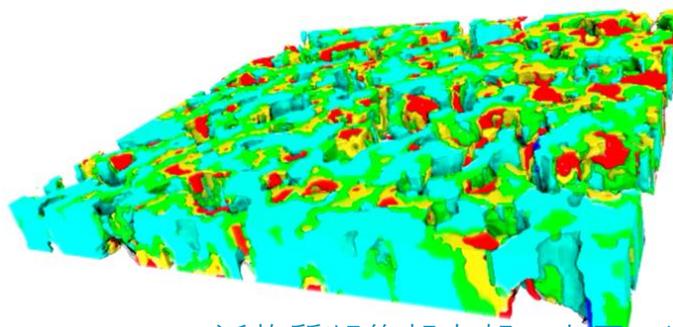
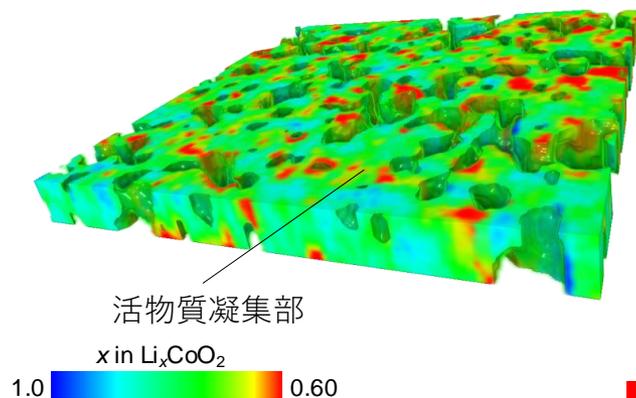
定量的にも，厚さ方向には
顕著な反応分布はない

本合剤電極，充放電条件では，
 { 固体電解質のイオン伝導
 { 活物質の電子伝導
 は，反応を律速していない

では、どこに反応分布がついているのか？

70 mAh·g⁻¹まで充電後の合剤電極

3次元反応分布図をLi量をもとにサブボリュームに分割

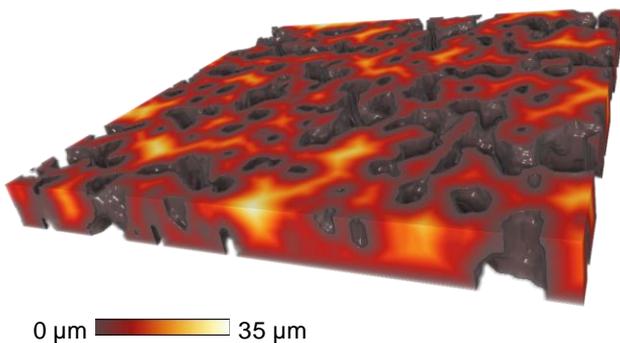


活物質凝集部内部で充電の遅れ??

■ : $x \leq 0.6$
 ■ : $0.6 < x \leq 0.7$
 ■ : $0.7 < x \leq 0.8$
 ■ : $0.8 < x \leq 0.9$
 ■ : $0.9 < x \leq 1.0$

充電 ← → → 放電

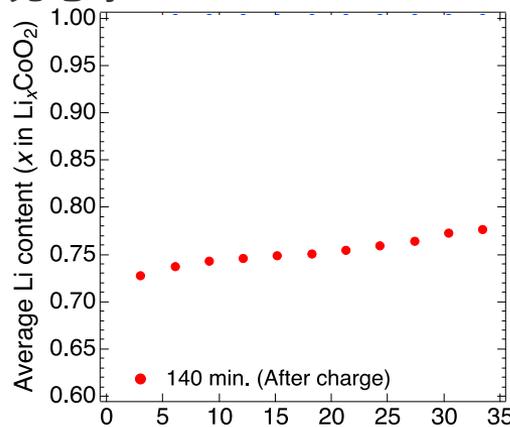
AMのSE界面からの最短距離



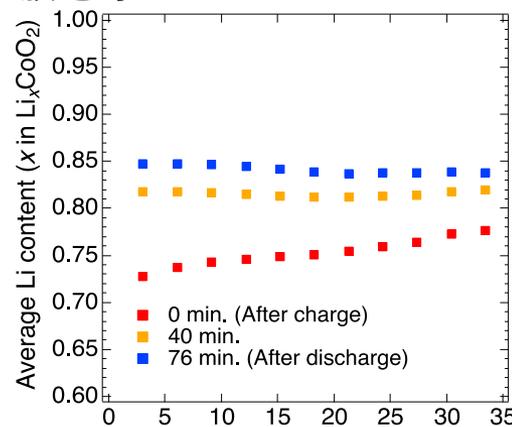
活物質を介したイオン伝導が電気化学反応を律速

SE界面からの最短距離 vs. 各距離での平均Li量

充電時



放電時



反応律速過程と反応分布

本電極では、これらのうち、3つ目のケースの反応分布が形成されていると結論づけることができる

(A) 固体電解質のイオン伝導が律速の場合

(B) 活物質の電子伝導が律速の場合

(C) 活物質のイオン伝導が律速の場合

(D) 界面での電荷移動が律速の場合

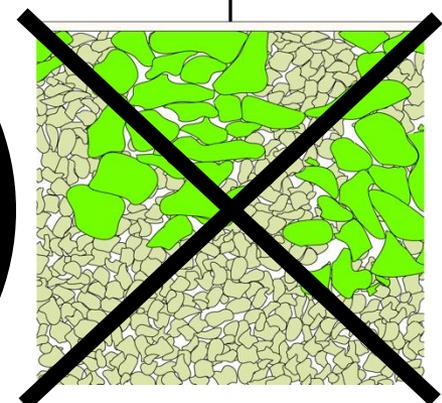
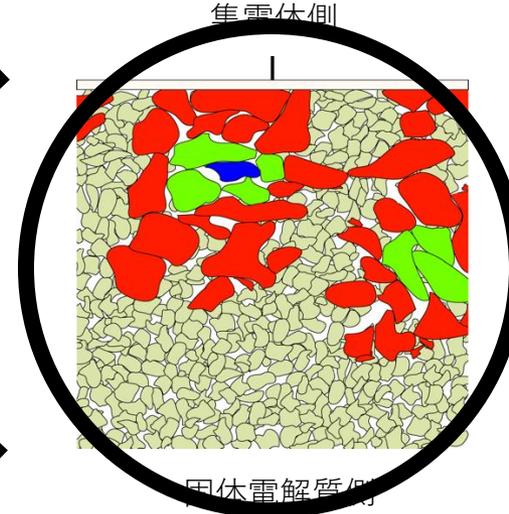
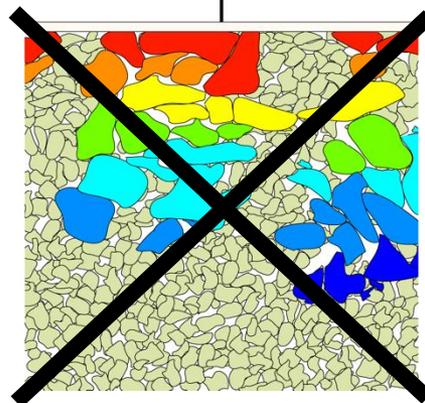
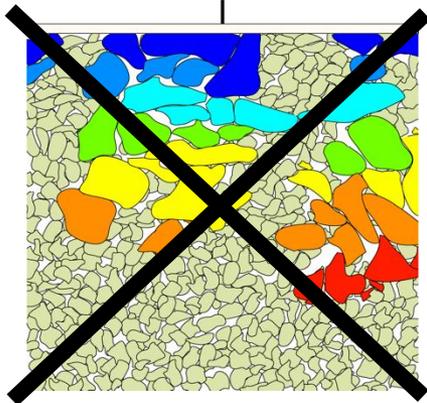
反応量
小  大

集電体側

集電体側

集電体側

集電体側



固体電解質側

固体電解質側

固体電解質側

固体電解質側

電極厚さ方向に反応分布が形成される

活物質の凝集部に
反応分布が形成される

全体的にSOCが
低くなるものの、
反応の進行は均一

- この電極の性能を向上させるには、活物質粒子を(電子伝導経路を担保できる範囲で)できるだけ均質に分散させる設計が有効
- 反対に、電池研究の分野では、しばしば直観的にわかりやすい厚み方向の反応分布形成のみが着目され、それを軽減するために電極を薄くすることが行われるが、今回のケースではそれが役に立たない

- 適切な電極性能向上指針を得るためには、反応分布を実際に観察することが重要
- 反応分布を正確に解析するためには、3次元オペランドでの観察が必要といえる

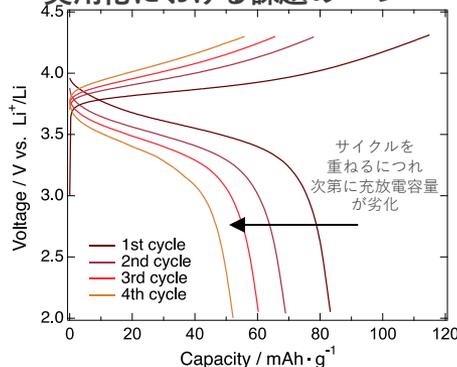
充放電サイクル時の電池の容量劣化

ここまで：CT-XANESで反応分布を
どのように観察するか

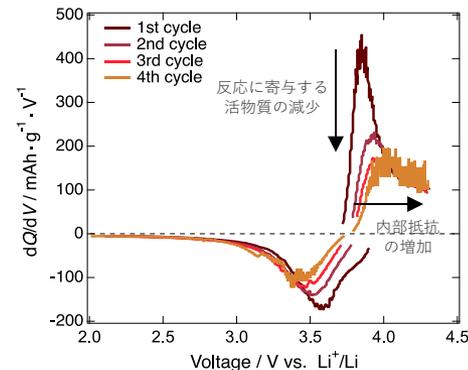
ここから：充放電時サイクル時の電池の
容量劣化の解析

活物質：NMC111
 固体電解質：LISICON系
 (LGPO-LBO)
 合剤重量比：1:1

(ここまで顕著ではないが...) 全固体電池では、サイクル性の低さが実用化における課題の一つ



dQ/dVプロット(充放電曲線の微分曲線)など解析が行われる



各サイクルの充放電後の3D 反応分布マップ

☹️ 電極のどこでどのように劣化したかはわからない

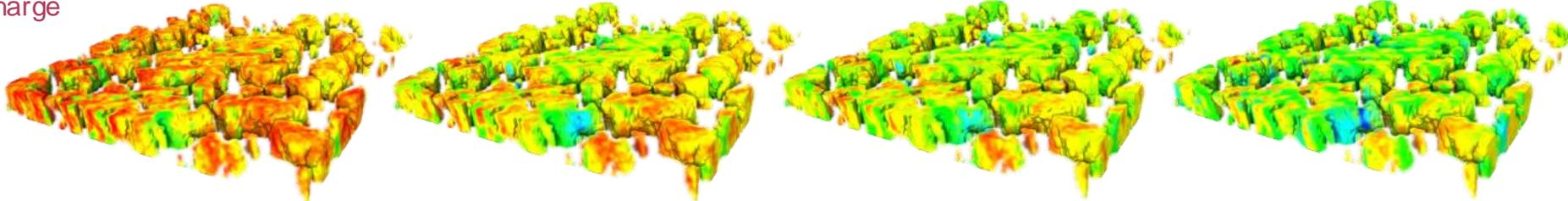
1st cycle

2nd cycle

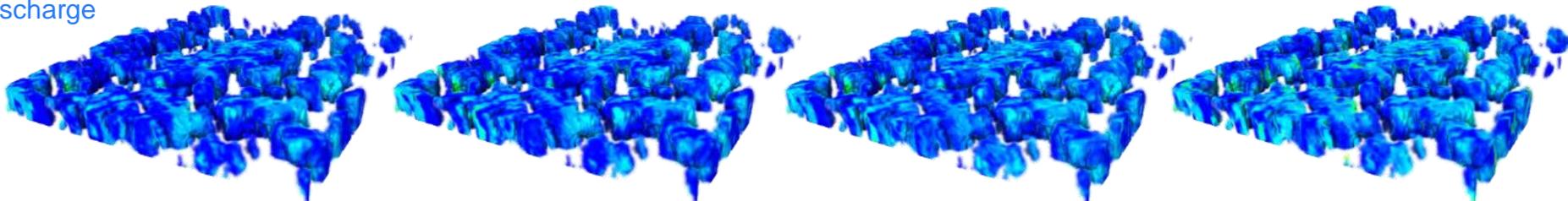
3rd cycle

4th cycle

Charge



Discharge



Y. Kimura et al., *Small Methods.*, 2023, 2300310.

CT-XANESを用いて充放電サイクル時のオペランド観察を行うと、同一観察領域のどこで反応が起こったか(起こらなかったか)を追跡できる

画像差分解析

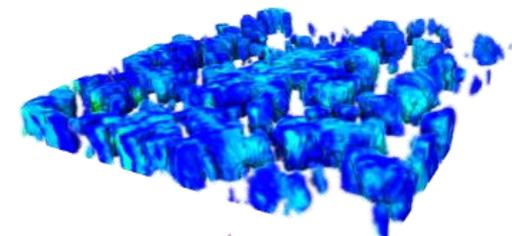
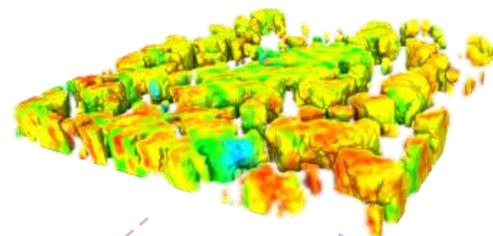
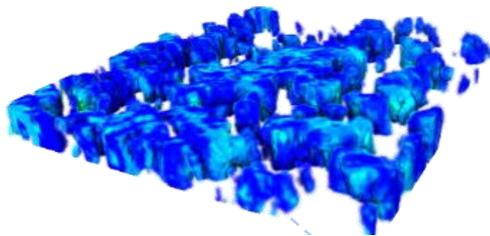
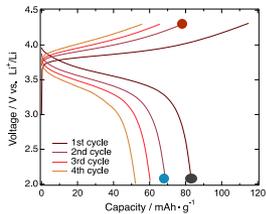
同一観察領域の反応を追跡できる → 3Dマップの差分解析が行えるようになる

モデル全固体電池の3D 充電量(Li量)マップ

After 1st discharge

After 2nd charge

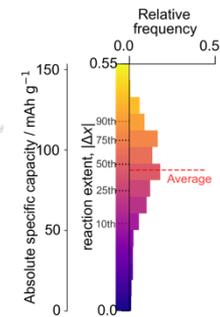
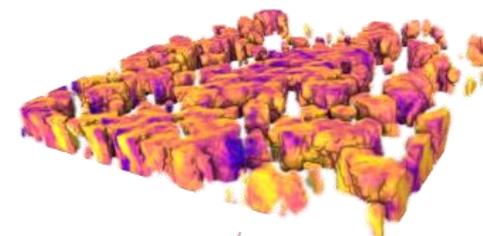
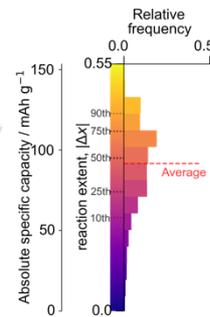
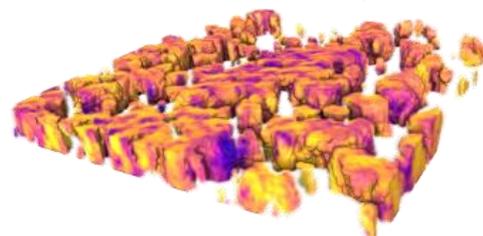
After 2nd discharge



3D 反応深度マップ

After 2nd charge

After 2nd discharge

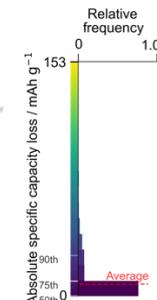
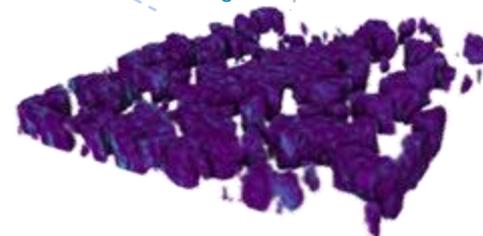


2回目充電時に、どこで、どの程度、反応が進行したか？
を定量的に表す

2回目放電時に、どこで、どの程度、反応が進行したか？

3D 容量劣化マップ

After 2nd discharge

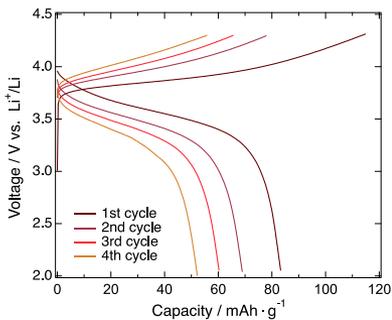


2回目放電時に、どこで、どの程度、反応が進まなくなったか(容量劣化が生じたか)？

画像差分解析により

いつ、どこで、どの程度劣化が生じたかを
定量的に解析できる

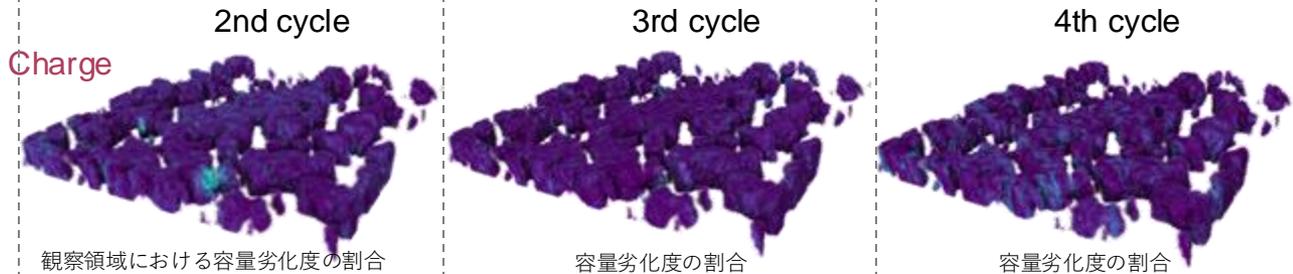
3D容量劣化マップを使ったサイクル劣化の解析の一例



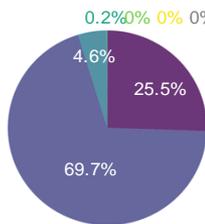
- 初回放電時に大きく容量劣化
- 2サイクル目以降は、充電・放電時の容量劣化(不可逆容量)はほぼ同程度



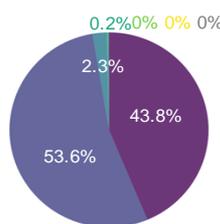
各サイクル時の充電、放電後における3D容量劣化マップ



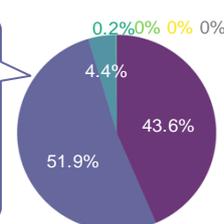
観察領域における容量劣化度の割合



容量劣化度の割合



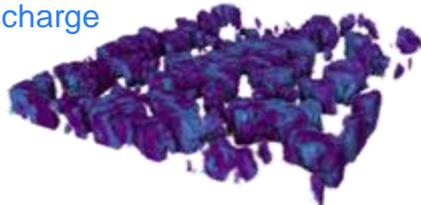
容量劣化度の割合



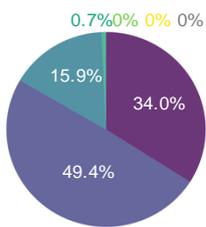
充電時には放電時に比べ、比較的劣化の度合いが浅い領域の割合が多くなっている

1st cycle

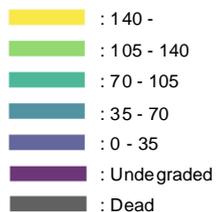
Discharge



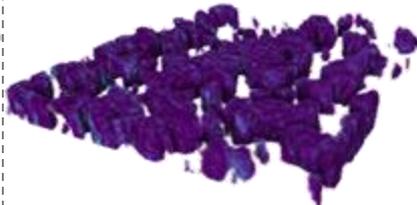
容量劣化度の割合



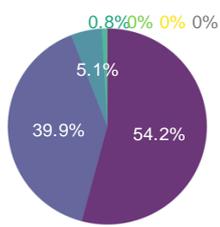
Specific capacity loss / mAh g⁻¹



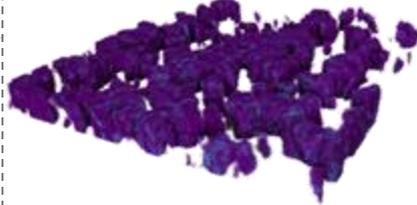
2nd cycle



容量劣化度の割合



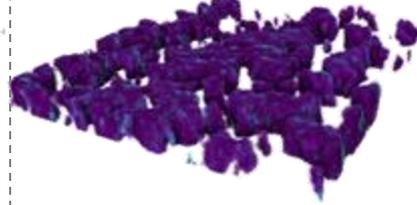
3rd cycle



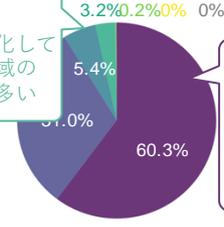
容量劣化度の割合



4th cycle



容量劣化度の割合



同時に、深く劣化している領域の割合も多い

放電時には充電時に比べ、劣化していない領域の割合が多い

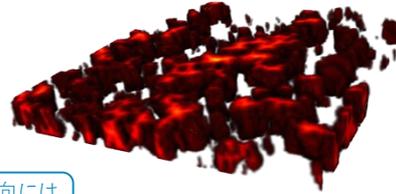
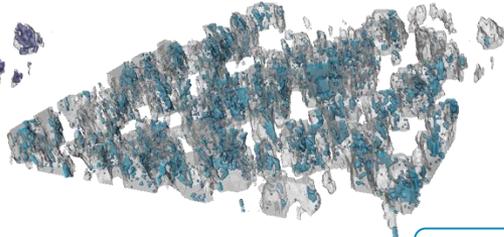
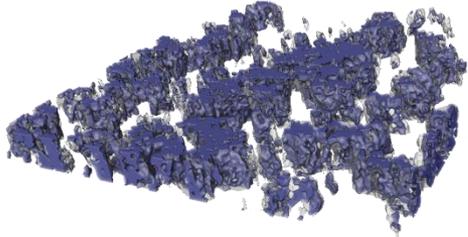
2サイクル目以降の充電・放電時の容量劣化の総量は同程度だが、劣化の仕方が充電/放電時で異なっており、充電時には、広く浅い劣化が生じ、放電時には狭く深く劣化が生じていることがわかる

放電時の深く狭い劣化はどこで起こっている？

4回目放電後

容量劣化 < 35 mAh g⁻¹

容量劣化 > 35 mAh g⁻¹



断面図

集電体側

断面図

集電体側

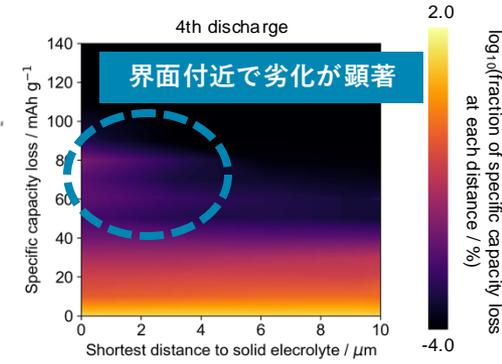
固体電解質側

固体電解質側

100 μm

100 μm

厚み方向には、劣化した領域は比較的均一に分布しているように見える

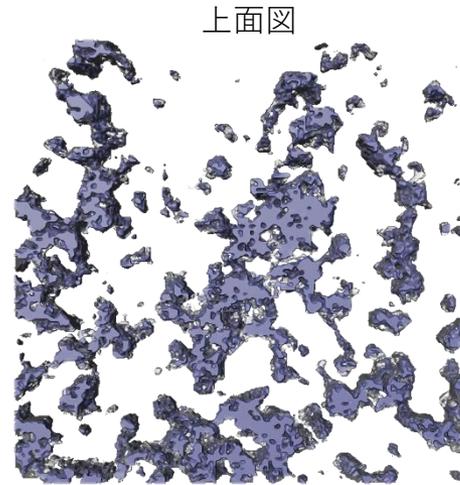


なぜ界面付近で劣化？

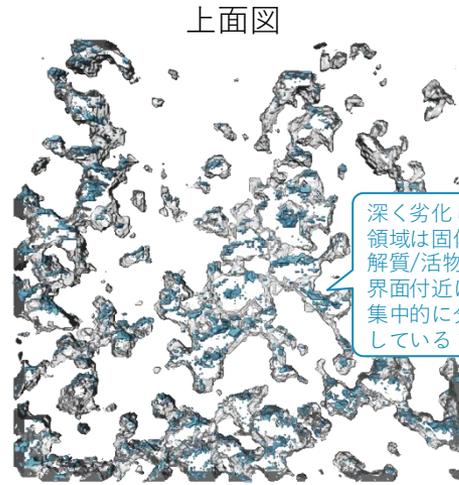
仮説

放電時に体積膨張

界面付近で大きな応力



上面図

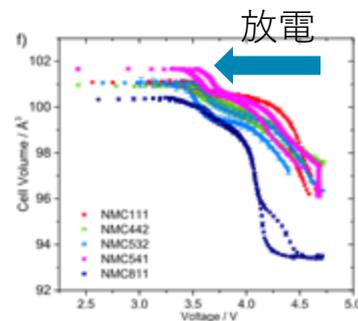


上面図

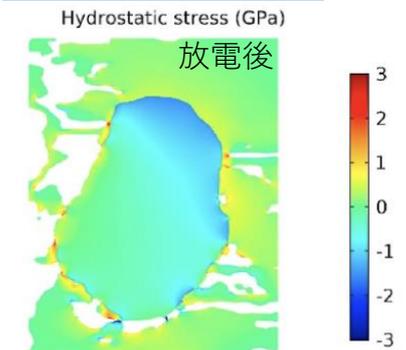
深く劣化した領域は固体電解質/活物質界面付近に集中的に分布している？

100 μm

100 μm



D. Goonetilleke et al, Chem. Mater., 31(2019)2 376-386.



H. Fathiannasab et al., J. Power Sources, 2021, 483, 229028.

活物質/固体電解質界面付近で激しい劣化



放電時の活物質の膨張により界面が剥離？

CT-XANESを用いることで、サイクル劣化に関しても、より詳細な知見を得ることができる

- 本研究により全固体電池合剤電極内の反応分布をオペランド・3次元で実測できる技術の世界で初めて開発
- いつ、どこで、どのように反応・劣化が進行するかがわかる
- 反応・劣化分布と、電極微構造との相関を分析できる
- 既存の手法では得られなかった、反応分布形成要因・劣化要因を特定する上で有用な知見を得られるようになった