

PRESS RELEASE (2023/03/30)

“百聞は一見に如かず” 動作する全固体電池内部を透かし見る 全固体リチウム硫黄電池の実現へ、正極内部の反応前線形成を可視化

ポイント

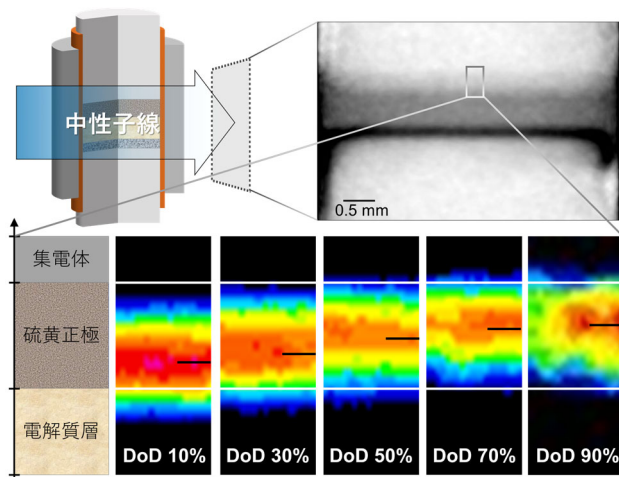
- ① 硫黄は豊富で大きな容量を持つ夢の活物質だが絶縁性
- ② 実用化へ、性能制限因子の同定と劣化機構の解明が不可欠
- ③ 中性子線を用いて全固体複合正極中のリチウム輸送現象を世界で初めて可視化
- ④ 複合体中のマクロなイオン輸送上が性能向上のカギを握ることを明らかに

概要

安価で豊富、高容量と三拍子そろった硫黄を、高い安全性と蓄電性能が見込まれる全固体電池で利用する全固体リチウム硫黄電池は、次々世代型蓄電デバイスの候補として注目されています。その実用化には、高速で充放電が可能な硫黄正極が不可欠であり、高い輸送性能を持つ固体硫黄正極の実現へ、現在の輸送のボトルネックと劣化機構の同定、またそれに基づく設計指針の検討が望まれていました。

九州大学工学研究院応用化学部門の大野真之助教は、Technische Universität Berlin の Robert Bradbury 博士研究員、Tobias Arlt 博士研究員、Justus-Liebig-Universität Gießen の Georg F. Dewald 大学院生(当時)、Jürgen Janek 教授、University of Münster の Marvin A. Kraft 大学院生(当時)、Wolfgang G. Zeier 教授、Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) の Nikolay Kardjilov 博士研究員、Ingo Manke グループリーダーと共同で、動作中の全固体硫黄正極内部のリチウム輸送現象を、中性子線を用いて世界で初めて可視化しました。オペランド計測により放電中に固体電解質側から伝播する反応前線の形成が確認され、正極中のマクロなイオン輸送が極端に遅いことが明らかとなりました。さらに充電状態を変えながら内部の断層撮影を行い、集電体付近にリチウムが残存することで容量劣化が起こることを突き止めました。今回解明された性能制限因子の同定と劣化機構は、固体硫黄正極の向上にはイオン輸送を犠牲にしないプロセス手法や輸送安定性のさらに高い固体電解質の開発、さらにはイオン供給能を高める正極構造の設計が必要となることを示唆しています。

本研究はドイツ連邦教育研究省 (BMBF : 03XP0115A and 03XP0115C) と Alexander von Humboldt Foundation の支援を受けて行われました。なお、本研究成果は国際学術誌『Advanced Energy Materials』のオンライン速報版に、2023年3月20日(月)(日本時間)に掲載されました。



動作中の全固体リチウムイオン電池正極内部でのリチウムイオン輸送現象を、中性子線を用いてオペランド可視化を行った。左図や掲載動画*に示される、放電中に電解質層側から集電体側へ伝播する反応前線の形成は、正極中のイオン輸送が極端に遅いことを示しており、一層の材料研究や正極内構造の高次化の必要性を示唆している。

*動画リンク : https://youtu.be/c_Pdq3FsNng

【研究の背景と経緯】

リチウムイオン電池の代替技術候補として、安全で高性能な全固体電池への期待が高まり、世界規模の開発競争が激化しています。なかでも、安価で豊富で高容量と三拍子そろった硫黄を、高価で偏在性の高い遷移金属酸化物正極の代替として利用する全固体リチウム硫黄電池は、次々世代型蓄電デバイス候補として注目されています。理論エネルギー密度が現行正極の10倍にも上る硫黄正極の利用には、リチウムイオン電池で利用される有機電解液と併用すると動作中に硫黄が溶出して劣化を引き起こすという本質的な問題がありましたが、固体電解質を用いる全固体電池ではこの溶出は物理的に起きないことも、全固体リチウム硫黄電池への期待に拍車をかけています。しかし、現状では短時間での充放電が難しく、さらなる性能向上へ、現状の全固体リチウム硫黄電池における輸送性能を制限する機構の正確な理解が求められています。とくに、電気化学計測では欠落してしまう電極内部での位置依存の情報を補完する手法が望まれていました。

【研究の内容と成果】

本研究チームは、動作中の全固体リチウム硫黄電池の正極内部における輸送現象を、中性子線を用いて可視化することに世界で初めて成功しました。放電時の反応電流分布や容量劣化を引き起こすリチウムの残存位置などの電気化学計測を補完する情報が得られるようになることで、より包括的な現象理解に基づく全固体リチウム硫黄電池、ひいては全固体電池一般の輸送向上戦略・電極設計指針の確立へ繋がるのが期待されます。

本研究では、広く用いられるX線ではなく、中性子線を利用した可視化計測を行いました。レントゲンにも利用されるX線は、電池を開けずにその内部を透かし見ることができます。とくに電池動作に伴う空隙やギャップの形成といった形態変化の観測がX線を用いて精度よく行われていますが、原子番号の小さな元素はX線との相互作用が小さく、軽元素であるリチウムを直接見ることは不向きでした。その一方、中性子線はリチウム（とくに自然界のリチウムに微量含まれる ${}^6\text{Li}$ 同位体）により大きく減衰されるため、電池内部でのリチウムの濃度変化を感度良く計測することができます。本研究では電池以外の部分による中性子線の減衰を抑えられるアルミニウム製の専用容器を設計・構築し、その容器内に作製した全固体リチウム硫黄電池内部の輸送現象を、ベルリンのヘルムホルツセンターにあるビームライン7（冷中性子による可視化設備, CONRAD 2）で観測しました。

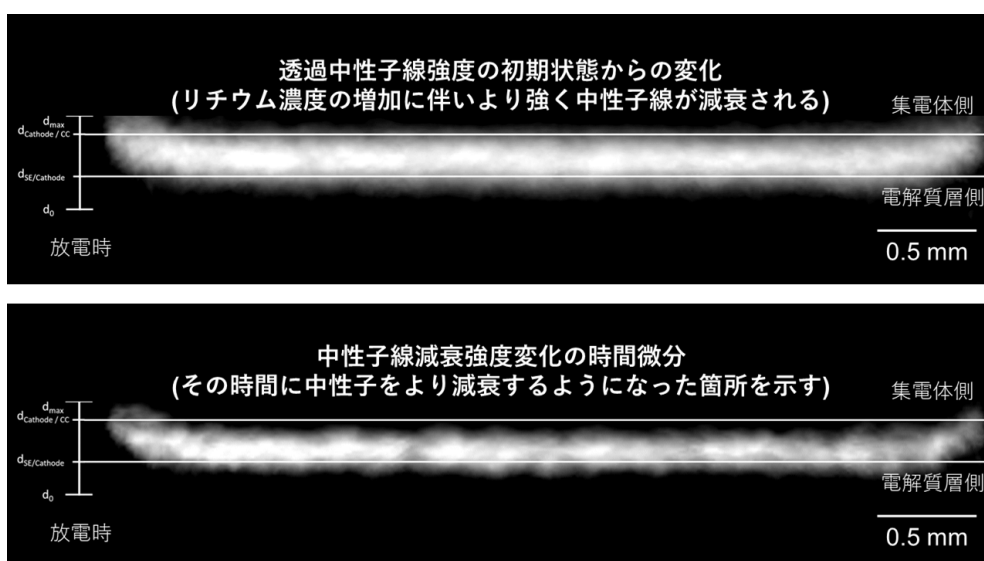


図1. 中性子線減衰強度の変化（上）とその時間微分（下）の動画の静止画（動画リンク：
https://youtu.be/c_Pdq3FsNNG）

中性子線を電池の側面から照射し、電池を動作させながら透過してくる中性子線の陰影変化を観測します。電池放電時に透過中性子線強度が初期状態から減衰した部分が、HP 上に掲載される動画の前半の白色部分です（動画リンク：https://youtu.be/c_Pdq3FsNNG）。放電時には、リチウムイオンが負極から電解質を通して正極にやってきて、集電体側からきた電子とともに硫黄と反応し、硫化リチウム (Li_2S) を生じます。中性子はリチウムにより大きく減衰されるため、 Li_2S の生成でリチウム濃度が増した部分の減衰が大きくなります。つまり放電の進行に伴い白色になる部分が、この Li_2S が生じた箇所です。図 1 の上は放電後の中性子線が減衰した箇所を示していますが、ほぼ全面白くなっていることがわかります。動画の後半では、初期状態からの強度変化ではなく、その時々でどこで大きく変化が起きているのかを示しています（図 1 の下は放電開始直後の様子）。数学的処理は時間微分に相当し、白色部分は変化レートの大きい部分です。その結果、電極反応は電解質層側で始まり、放電が進むにつれてその反応部位がだんだんと集電体側へと伝播していく、「反応前線の形成」が観測されました。イオンのやってくる側から不均一に進行する反応が観測されたことで、現状では正極中のマクロなイオン輸送が不十分であり、その向上が不可欠であることが明らかとなりました。さらに医療用 X 線 CT と同じ要領で、電池の中性子線 CT 撮影することで、容量劣化に伴って正極内に残存するリチウムが、とりわけ集電体側に偏っていることも明らかになりました。

我々は直近の研究で、充電時と放電時では正極内部のイオン伝導度に差が生じる可能性を電気化学測定結果から指摘していましたが、まさに充電時に正極深部からリチウムを引き抜ききれないことに由来する劣化が起きていることが示された形になります。この結果は、マクロなイオン輸送の向上に加えて、充電・放電過程で大きな輸送変化の起きない材料の開発の必要性も示唆しています。

【今後の展開】

今回確立した中性子を用いた可視化技術により電気化学的な輸送解析では得られない位置依存の情報を補完することができ、より包括的な輸送現象の理解に到達できることが示されました。本研究結果から、固体硫黄正極の向上には、イオン輸送を犠牲にしないプロセス手法や、イオン伝導度と輸送安定性のより高い固体電解質の開発、さらにイオン供給能を高める正極構造の設計が求められることがわかりました。複数の部材を混ぜて作る複合材料中の遅いイオン輸送はインターカレーション型全固体電池でも指摘されており、中性子を用いたイオン輸送現象の可視化は全固体電池内の輸送解析一般に重要な役割を果たすことが期待されます。

【謝辞】

本研究はドイツ連邦教育研究省(BMBF)の Project LISZUBA (03XP0115A、03XP0115C) の助成を受けて行われました。

【論文情報】

掲載誌：Advanced Energy Materials

タイトル：Visualizing Reaction Fronts and Transport Limitations in Solid-State Li-S Batteries via Operando Neutron Imaging

著者名：Robert Bradbury, Georg F. Dewald, Marvin A. Kraft, Tobias Arlt, Nikolay Kardjilov, Jürgen Janek, Ingo Manke, Wolfgang G. Zeier, Saneyuki Ohno

D O I : 10.1002/aenm.202203426

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院 工学研究院 助教 大野真之（オオノサネユキ）

TEL：092-802-2862

Mail：saneyuki.ohno@cstf.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp