

走査透過電子顕微鏡を用いた全固体リチウムイオン電池の オペランド観察に向けて

Toward *Operando* Observation of All-Solid-State Li-Ion Battery by Scanning Transmission Electron Microscopy

北陸先端大¹, 東工大² ◯(M2) 高木 佑磨¹, 麻生 浩平¹, (M1) 伊藤 広貴²,
平山 雅章², 菅野 了次², 大島 義文¹

JAIST¹, Tokyo Tech Univ.², ◯Yuma Takagi¹, Kohei Aso¹, Hiroki Ito²,

Masaaki Hirayama², Ryoji Kanno², Yoshifumi Oshima¹

E-mail: s2010100@jaist.ac.jp

全固体リチウム(Li)イオン電池(LIB)は長寿命かつエネルギー密度と安全性を高いレベルで両立できる有望な次世代デバイスであり、近年研究が盛んに行われている。LIBの充放電にともない、電池内部ではLiイオンが伝導する。電池性能向上に向けてLiイオン伝導のさらなる解明が求められている。光学顕微鏡やX線顕微鏡を用いたこれまでの研究により、典型的な正極材料であるLiCoO₂でのLiイオン伝導が数マイクロメートルスケールで観察されてきた。しかし、Liイオン伝導がナノメートルスケールで粒界や欠陥といった局所構造によってどのように影響されるかは未だ明らかでない。走査透過電子顕微鏡(STEM)はこの観察に求められる高い分解能を有するが、高線量の電子ビーム照射によってLiCoO₂サンプルに試料ダメージを与えてしまう問題があった。

そこで本研究では、充放電時のLi伝導によってLiCoO₂の格子間隔が約1.3%変化することに着目し、その変化をSTEMモアレ法で検出することを考えた。STEMモアレ法は従来のSTEM観察と比べて電子線の照射量を1/1000程度に抑えられ、試料ダメージの低減が期待できる。

STEMモアレ法の検証のために、SrTiO₃基板上に成長させたLiCoO₂薄膜を観察した。図1は、[010]方向に沿って観察したLiCoO₂の原子分解能STEM画像である。明点はCo原子であり、水平方向にCo(003)面の層状構造が確認できた。図2は、走査格子間隔(502 pm)とLiCoO₂の(003)格子間隔(472 pm)の干渉で生じた、10 nm程度の周期をもつSTEMモアレ縞である。同じ領域を10分間観察し続けたところ、モアレ縞に明らかな変化は見られなかった。電子ビーム照射による試料ダメージは生じていないと考えられる。

現在、正極や固体電解質で構成される全固体LIB薄膜電池のSTEMサンプル作製に取り組んでいる。電池を充放電させながらの観察(オペランド観察)を行うことで、全固体LIB電池の局所構造とLiイオン伝導の関係解明を目指している。

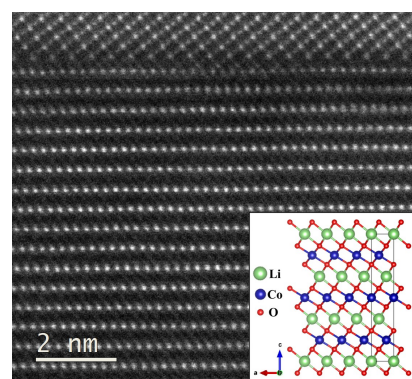


図1. 原子分解能 STEM 画像

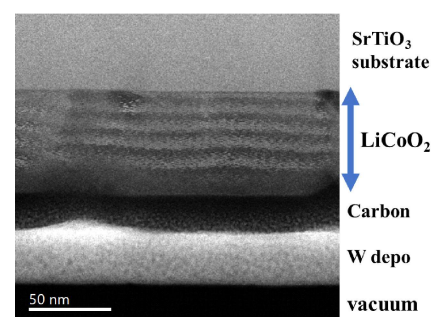


図2. STEM モアレ縞