

全固体リチウムイオン電池 正極・負極材料の大気非暴露SPM (AFM) 測定

小暮亮雅、山崎賢治、新井浩、宮本丈司、飯田栄治、藤井岳直

ユーザーベネフィット

- ◆ 大気非暴露SPM (AFM) 観察測定ができます。
- ◆ 全固体リチウムイオン電池の正極・負極材料を観察測定できます。
- ◆ 微視的スケールの形状観察や電流、電気力分布を可視化できます。

■はじめに

自動車のEV（電気自動車）化促進政策により電池のさらなる性能向上が求められています。中でも全固体リチウムイオン電池は、安全性と高いエネルギー密度、劣化しにくいなどの特長から実用化が期待されています。この実用化に向けた課題の一つに電極-固体電解質における界面抵抗の低減がありますが、微視的スケールの形状観察や電流測定は、課題解決に向けた界面反応機構解明に繋がると考えられます。本報では、SPMを用いた全固体リチウムイオン電池の正極・負極材料表面の観察、電流測定事例を紹介いたします。

■SPM-8100FMとグローブボックス

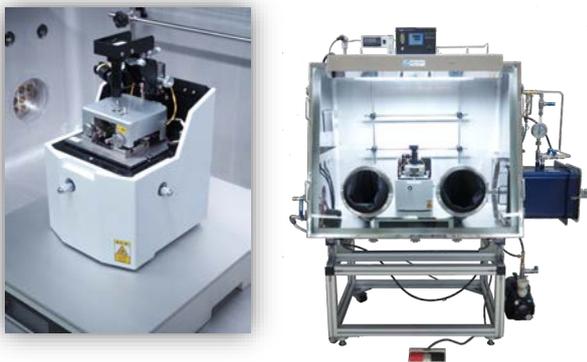
本測定は、高分解能走査型プローブ顕微鏡 [SPM (AFM)] であるSPM-8100FMと、ガスフロー型のグローブボックスを用いました (図1)。装置の特長は次の通りです。

SPM

- ① 振幅変調 (AM) に加え、周波数変調 (FM) も可能
- ② ZXY測定は電流や電気力を含む三次元データ取得が可能 (以下: ZXYデータ)

グローブボックス

- ① 酸素・水分共に 1 ppm 以下



(a) SPM-8100FM (b) ガスフロー型グローブボックス

図1 SPM-8100FMとグローブボックス

■全固体リチウムイオン電池と課題

図2に全固体リチウムイオン電池（以下：全固体LiB）の模式図を示します。全固体LiBは固体電解質を用いることから、通常の可燃性電解液を使うLiBよりも安全性に優れています。しかし、固体電解質と電極の密着性が低く、その界面電気抵抗が大きくなるため高速充電が難しいという問題があります。SPMは微視的スケールでの電流や電気力分布を測定できることから、固体電解質と電極の界面評価手法の一つとして期待されています。

本報では固体電解質と接する電極分析を想定し、市販の電極材料焼結体の観察測定を行いました。使用した材料は、正極はコバルト酸リチウム (LiCoO₂: 以下 LCO)、負極はチタン酸リチウム (Li₄Ti₅O₁₂: 以下 LTO) で、これらは全固体LiBにも用いられています。観察イメージを図3に示します。なお、今回の電極材料は充電放電を行っていない初期状態です。

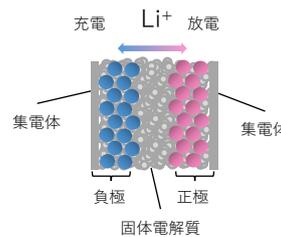


図2 全固体LiBの模式図

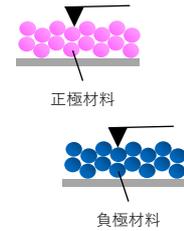


図3 市販電極材料焼結体の観察イメージ

■ZXY-電流測定と画像構築

観察測定はZXY-電流測定を行いました。図4に本測定LCOの代表的なZXYデータと高さ像を、表1に測定条件を示します。通常の形状測定はXY座標に1点のZ情報を持つ平面データですが、ZXY測定はフォースカーブ測定をベースとした方法でZ軸、X軸、Y軸のすべてにデータを持ちます。このため、取得したZXYデータをもとに高さ像や吸着力像などの各画像の構築が可能です¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。

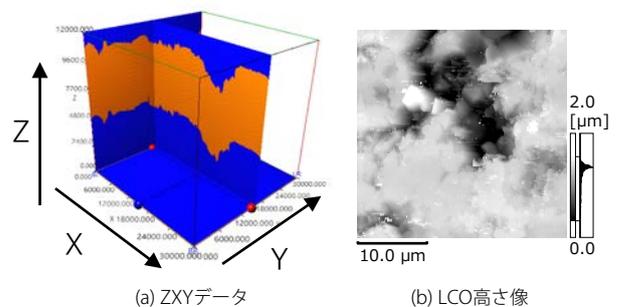


図4 LCOのZXYデータと構築した高さ像

表1 測定条件

装置	走査型プローブ顕微鏡	SPM-8100FM
スキャナ	深型スキャナ	(最大作動範囲 XY: 55μm Z: 13μm)
ホルダ	微小電流ホルダ	測定範囲 ±10 nA
観察モード	ZXY測定	
画素数	Z: 1024 X: 256 Y: 256	
パージガス	アルゴン	
雰囲気	酸素 0.7ppm 以下 水分 0.75ppm 以下	

■ 画像構築と考察

測定領域 XY : 30 μ m Z : 12 μ mと、XY : 5 μ m Z : 6 μ mのZXYデータから図5(a)~(j)の画像を構築しました。

(1) 高さ像

(a) LCO-高さ像 30 μ m、(c) LTO-高さ像 30 μ mともに凹凸が2 μ m程度存在し、粗さ (Sa) 解析で341.5 nm、333.6 nmと粗いことがわかります。また、LCOは間隙が多く存在するのに対して、LTOには間隙は認められませんが、試料成型痕が試料上下方向に残っています。

(e) LCO-高さ像 5 μ mは、電極材料である1 μ mサイズ粒子とその粒子間の微小な隙間も確認できます。また、矢印で示す数百nmサイズの粒子の存在も観察できます。(h) LTO-高さ像は矢印で示すような板状結晶の構造が認められます。

(2) 電流像

(b) LCO-電流像 30 μ mの電流分布は不均一で、電流が検出された領域は画像内の41.7 %でした(粒子解析ソフトウェアにて解析)。(d) LTO-電流像30 μ mは、電流が検出されていませんが、これは未充電状態LTOは高抵抗体であるためと考えられます。

(f) LCO-電流像 5 μ mは、図内黄色点線の左右で電流の流れ方が異なっており、(e) LCO-高さ像5 μ mを確認すると黄色点線のクラックが境であることがわかります。さらに矢印で示す数百nmサイズの粒子は電流が流れないこともわかります。

(i) LTO-電流像 5 μ mは、(d) LTO-電流像 30 μ mと同様に電流は検出されていません。

(3) 引力像

一般的にフォースカーブ引力は、試料表面吸着水によるメニスカス力とファンデルワールス力や電気力起因と言われていますが、本測定は水分0.75ppm以下のためメニスカス力の影響は少ないと考えます。その上で考察すると、(g) LCO-引力像5 μ mは、(e) LCO-高さ像 5 μ mと (f) LCO電流像 5 μ mの双方の分布と相関が、また(j) LTO-引力像 5 μ mも (h) LTO-高さ像 5 μ mの板状結晶の分布と相関(矢印)が認められます。したがって、引力像はファンデルワールス力や電気力を表し、それは電極材料組成分布を示していると考えています。

以上から、LCOの電流分布は材料組成分布と、クラックや粒子間隙による電流パスを反映していると考えられます。今回電流像が得られなかったLTOについては、実際の電池負極として充電後の測定を予定しています。

■ まとめ

全固体LiB電極材料LCO・LTO表面を大気非暴露で測定し、高さ像や電流像・引力像を得ることができました。本測定は全固体LiBの界面抵抗課題解決への応用が期待されます。

<参考文献>

- 1) ApplicationNews No.S47 SPMの新しい測定方法 ZXY測定の確立 - 苦手な測定を克服 -
- 2) ApplicationNews No.S49 ZXY測定による磁気力空間分布の可視化
- 3) ApplicationNews No.S57 腐食や電池反応を解明する電解液中における電気力分布の可視化
- 4) ApplicationNews 01-00256-IP ZXY測定による電流分布の可視化 - 黒鉛試料の電流測定 -

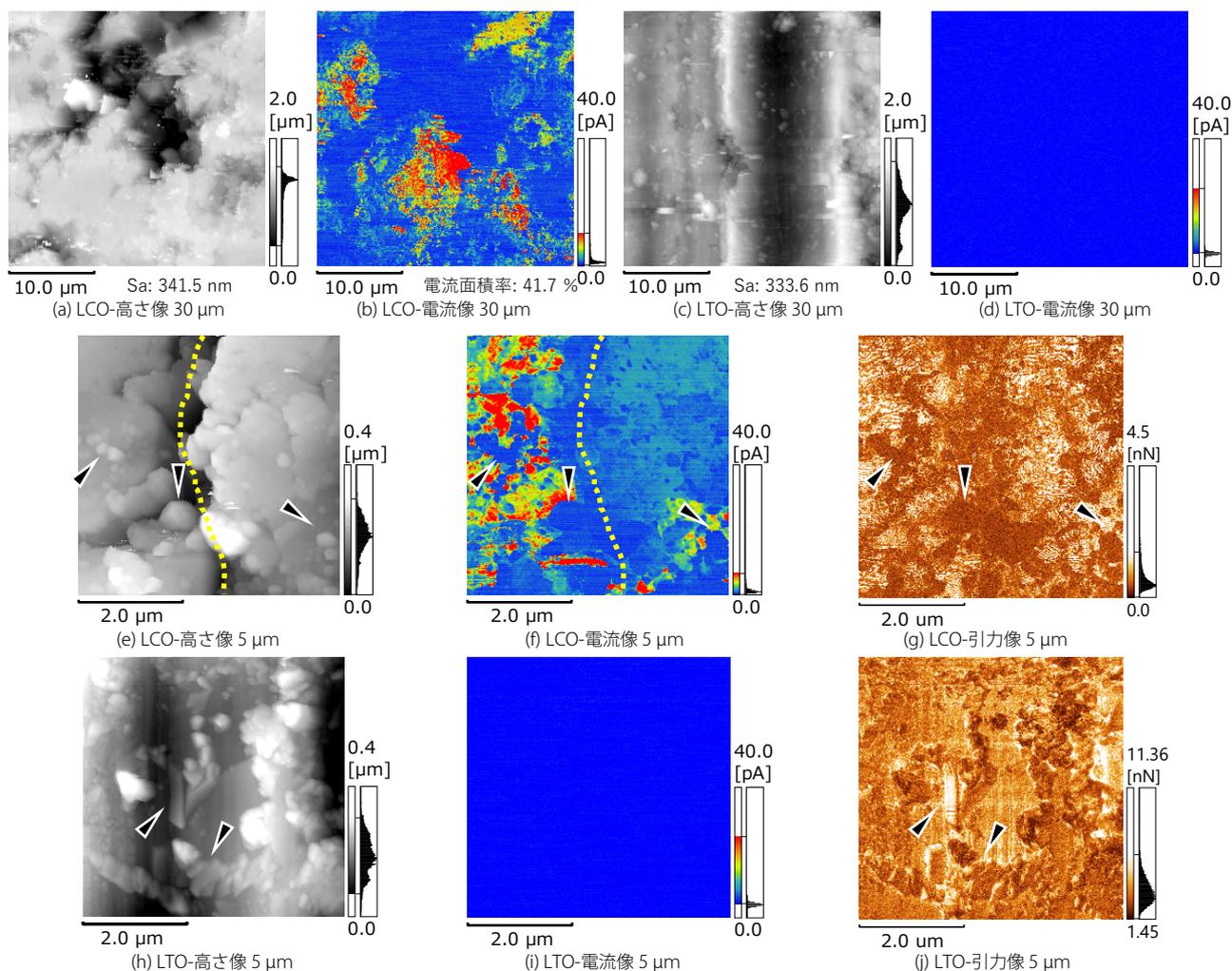


図5 高さ像、電流像とフォースカーブ引力像

＞ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ SPM-Nano

走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡

関連分野

＞ 工業材料・マテリアル

＞ 電気・電子

＞ 自動車

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ