

Application News

走査型プローブ顕微鏡（原子間力顕微鏡） SPM-Nanoa™

全固体リチウムイオン電池 充電時の電極－電解質界面の表面電位測定

飯田 栄治、小暮 亮雅、宮本 文司

ユーザーベネフィット

- ◆ 大気非暴露下で充電した電池のSPM（AFM）観察・測定ができます。
- ◆ 全固体リチウムイオン電池の電極－電解質界面の表面形状や表面電位分布を可視化できます。
- ◆ 全固体リチウムイオン電池内の活物質の充電状態を可視化できます。

■はじめに

持続可能な開発目標SDGsの達成に向けた再生可能エネルギーの需要が高まっており、高性能蓄電池によるエネルギー利用効率の向上が重要な課題となっています。全固体リチウムイオン電池（All-Solid-state Lithium-ion Battery：ASSLiB）は、長寿命、高い安全性、高いエネルギー密度などの優れた特性から、電気自動車用途を中心に開発が進められ、さらなる高出力・高性能化が期待されています。ASSLiBの実用化に向けた課題の1つが電極－電解質における界面抵抗の低減です。界面抵抗が大きいくことで、界面におけるリチウムイオンの移動度が悪くなり、容量や出力が低下し、高速充放電が行えません。電池性能向上には界面結合状態の改善が鍵となります。しかし、界面での現象や性能劣化のメカニズムは明らかにされておらず、その評価方法も確立していません。

走査型プローブ顕微鏡 [SPM (AFM)] による微視的スケールでの測定は、界面評価手法の1つとして挙げられます。本報では、充電したASSLiBの負極－電解質界面の表面電位（KPFM）測定の実例を紹介します¹⁾。

■SPM-Nanoaとグローブボックス

本測定では、SPM-Nanoaとフロー型グローブボックスを用いました（図1）。SPMは、試料表面を微小なプローブで走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を高倍率で観察・測定する顕微鏡です。フロー型グローブボックスは、ボックス内のアルゴンガスを循環精製し続けることで、ボックス内の酸素と水分を1 ppm以下まで低減できる機構になっています。ASSLiBは、酸素と水分の存在下では、リチウムイオンが反応し、活物質として劣化してしまうため、充電と測定を大気非暴露で実施する必要があります。

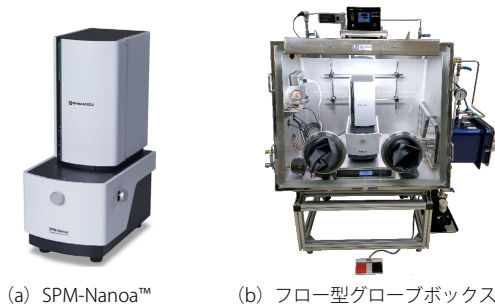


図1 SPM-Nanoaとグローブボックス

■測定試料

本測定で使用した電池は、酸化物系固体電解質を用いたNASICON型ASSLiBです。電池セルは、正極活物質：LiFePO₄、負極活物質：TiO₂、固体電解質：Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃（LAGP）、導電助剤：アセチレンブラック（AB）から成ります。

電池セルは、電極端子となる集電体を銀ペーストで接着し、全体をエポキシ樹脂で固定し、クロスセクションポリリッシャー後に、別途試料真上から軽いイオンミリング処理を行い、表面のコンタミ層を除去しました（図2）。その後、グローブボックス内で電池セルを50時間充電しました。充電環境は、水分濃度10.6 ppm（露点 -60 °C）、酸素濃度0.4 ppmです。NASICON型ASSLiBは、比較的大気暴露に強いいため、水分濃度1 ppm以上でも問題ありません。充電した電池セルをグローブボックス内に設置したSPM-Nanoaにセットし、表1の観察条件で負極－電解質界面を測定しました。

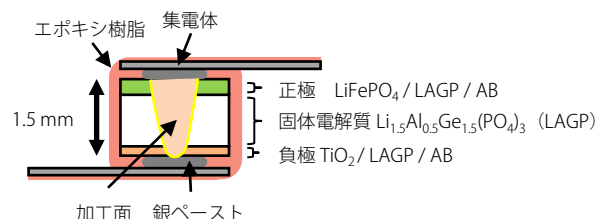


図2 電池セル模式図

表1 観察条件

装置	： 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa
スキャナ	： 広域スキャナ（XY：125 μm、Z：7 μm）
観察モード	： 表面電位（KPFM）モード
観察視野	： 30 μm×30 μm（図3） 5 μm×5 μm（図4）
画素数	： 256×256

■負極－電解質界面の形状観察

負極－電解質界面の表面形状を観察しました。白矢印部分のように界面に空隙が見られます（図3）。空隙は、界面におけるリチウムイオンの移動を妨げるため、界面抵抗の要因となります。

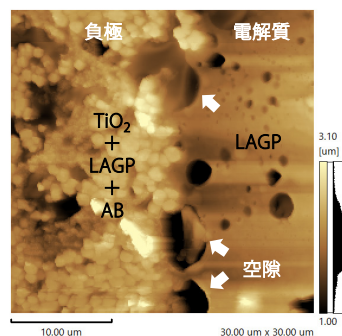


図3 電極－電解質界面 表面形状像

■ 負極活物質の充電状態評価

負極上の3点 (a) 集電体側、(b) 中心部、(c) 固体電解質側で表面形状観察とKPFM測定を行いました。図4に測定箇所を示した光学顕微鏡像と、測定結果を示します。表面形状像に着目すると、(a) ではAB (粒径：数100 nm) とTiO₂粒子 (粒径：約1 μm) が見られ、(b) では視野全体でTiO₂粒子が見られ、(c) ではLAGPとTiO₂粒子が見られます。各KPFM像中のTiO₂粒子の電位に着目すると、○：平均0.48 V、△：平均0.57 V、×：平均0.67 Vに分けられます。

充電時、リチウムイオン (Li⁺) はLAGPを経由して正極から負極へ移動し、電子 (e⁻) は集電体からABを経由して負極内部へ移動します (図5)。このときTiO₂は、Li⁺とe⁻と反応してLi_xTiO₂に変化します。KPFM像では電位の値が低いほど、電子の量が多いことを示すため、電位の低い粒子ほど充電が進んでいることを示しています。これを考慮すると、図4中の○で示したTiO₂粒子は、充電が進んでいますが、△と×で示したTiO₂粒子は、あまり充電が進んでいないと判断できます。観察部位 (a) (b) (c) を比べると負極の中心部にあたる (b) で充電が進んでいる傾向にあります。これは負極の中心部 (b) では、集電体側と電解質側から伝導するe⁻とLi⁺が適度に存在するためと考えられます。言い換えると (a) 集電体側は、Li⁺が不足し、(c) 電解質側は、e⁻が不足しているため、充電があまり進んでいないと考えられます。このことは、本試料では負極内のe⁻とLi⁺伝導パスが不十分である可能性を示唆しています。

このように、KPFM測定から負極活物質の充電状態を把握し、充放電に寄与できる活物質と寄与できない活物質を区別することができました。

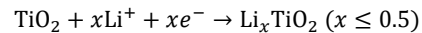
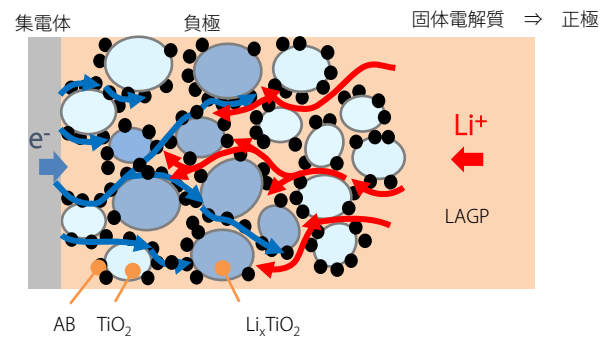


図5 充電時のLiイオンと電子の伝導モデル

■ まとめ

充電したASSLiBの負極-電解質界面について、大気非暴露下で界面の空隙を確認し、負極活物質の充電状態を評価することができました。本測定は、ASSLiBの界面抵抗の課題解決に向けた界面反応機構の解明につながることを期待されます。

<謝辞>

本報の作成にあたり、試料のご提供および評価におけるご指導を長崎大学大学院 工学研究科 山田 博俊 准教授、堺化学工業株式会社 様よりいただきました。心より感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) E.Iida, T.Miyamoto, A.Kogure, H.Mukohara, N.Morimoto, R.Yamasaki, H.Yamada, SPM/AFM Evaluation of Interface of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, IVC-22, Sep 13, 2022; Sapporo, Japan.

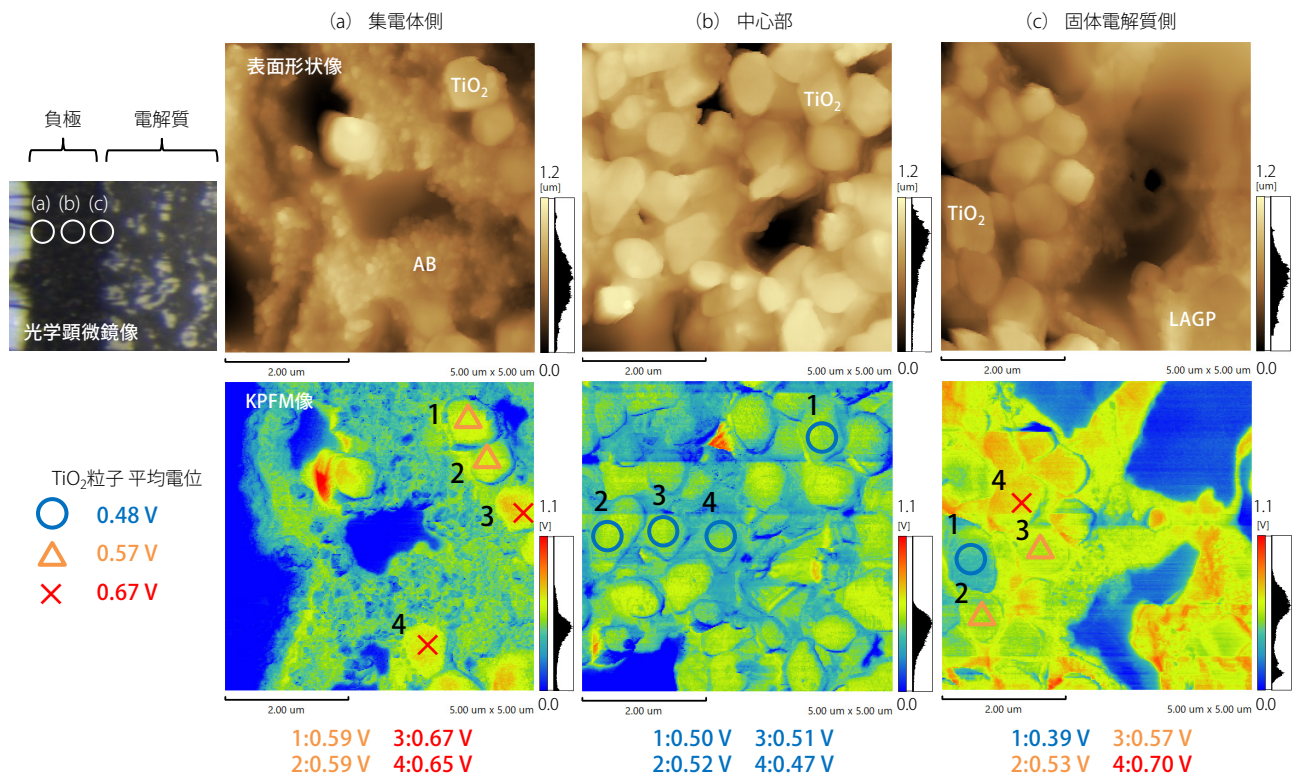


図4 負極活物質の充電状態評価

SPM-Nanoalは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00490-JP 初版発行：2023年 3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
 本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
 本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

＞ 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-Nanoa

走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡

関連分野

＞ 新エネルギー

＞ 石油・化学工業

＞ ゴム・石油・化学工業

＞ 自動車

＞ リチウムイオン電池

＞ 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