

# 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 正極内部の電気化学活性評価・電位評価

飯田 栄治、小暮 亮雅

### 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。
- ◆ 電池動作下で全固体リチウムイオン電池の正極内部の電子伝導経路を可視化できます。
- ◆ 全固体リチウムイオン電池の充放電による正極内部の電位変化を可視化できます。

### ■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。しかし、ASSLiBの実用化に向けた課題の1つが充放電による活物質の性能低下です。性能低下によって電子やイオンの移動度が悪化すると、容量や出力が低下し、高速充放電が行えません。そのため、活物質の性能低下につながる現象を明らかにすることは電池性能向上のカギとなります。

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、電極中の状態評価手法の1つとして挙げられます。本報では、充放電によるASSLiBの性能低下の影響をSPMで評価した事例を紹介いたします。

### ■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。

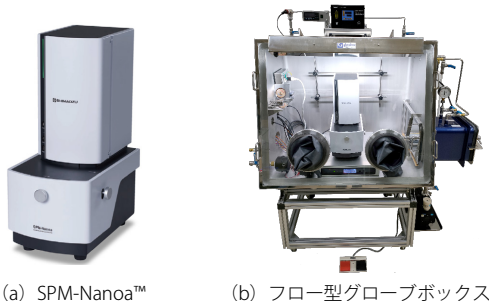


図1 SPM-Nanoaとグローブボックス

### ■測定試料

本測定で使用した電池は、酸化物系NASICON型固体電解質を用いたASSLiBです。電池セルは、正極活物質：LiCoPO<sub>4</sub>（粒径5～10 μm）負極活物質：TiO<sub>2</sub>（粒径：60 nm）、固体電解質：Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>（LAGP）、導電助剤：アセチレンブラック（AB）から構成されています。全体は図2（a）に示す構造をしており、2つに切断後にグラファイトと銅箔を付加し、全体をエポキシ樹脂で固定します。

その後、イオンミリングによる断面加工を行い（図2（b））、充放電試験を実施しました。測定直前に軽いイオンミリング処理によって表面のコンタミ層を除去し、電池セルをグローブボックス内に設置したSPM-Nanoaにセットして表1の観察条件で正極表面を測定しました。

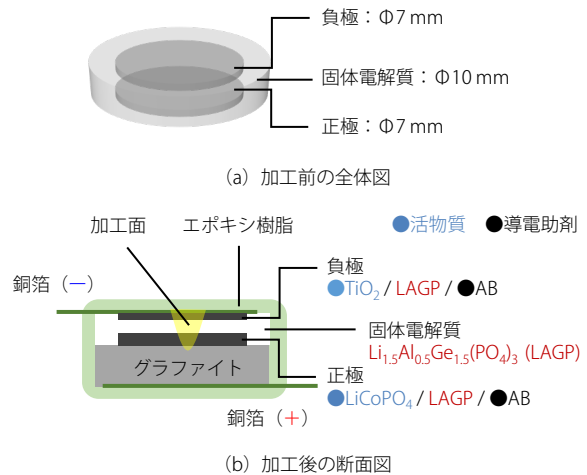


図2 電池セルの模式図

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	: 電流モード、表面電位 (KPFM) モード
観察視野	: 20 μm × 20 μm
画素数	: 256 × 256
露点	: -80 °C
酸素濃度	: 0.8 ppm

### ■正極中の局所的電気化学活性評価

電池セルについて、図3に示すような電池動作回路を作製し、正極断面－負極集電体間の電流測定を行い、電気化学的に活性な領域を評価しました。結果を図4に示します。

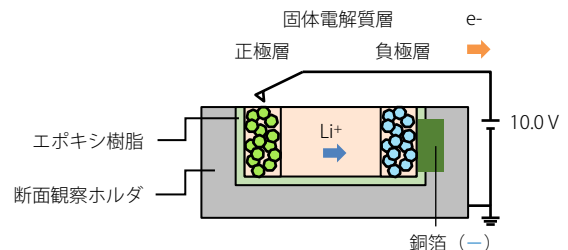


図3 電流測定時の回路系

ここでは、正極内での電子伝導、固体電解質—活物質界面状態、固体電解質のネットワークの影響を複合的に含む電池セル全体としての電流情報が得られています。電流像の赤色領域は電流量が多い領域、青色領域は電流量が少ない領域を示します。導電助剤では抵抗が小さいため、電流が良く流れます。活物質や固体電解質では抵抗が大きいため、電流があまり流れません。従って、赤色領域では導電助剤が主体となっている箇所、青色領域では活物質や固体電解質が主体となっている箇所と推定されます。電流像の充放電試験前と充放電試験後と比較すると、充放電試験前後で電子伝導経路の分布に大きな変化は見られません。充放電試験前の電流像に着目すると、左下箇所のように導電助剤が偏在しています。充放電特性を改善するためには、導電助剤の分散状態を改善することが方策の1つとなります。

## ■ 正極内部の表面電位評価

充放電試験前後に正極内部の表面電位（KPFM）測定を行いました。結果を図5に示します。充放電試験前後でKPFM像を比較すると、面内平均電位は充放電試験前：0.75 V、充放電試験後：2.98 Vです。本来、放電後の電位は0 Vに近づきますが、この試料では電荷が残っていることがわかります。これは、充放電性能の低下を示唆しています。図4に示したように充放電試験前後で電子伝導経路の分布に大きな変化は見られないことから、イオン伝導経路あるいは固体電解質—活物質界面の劣化が示唆されます。

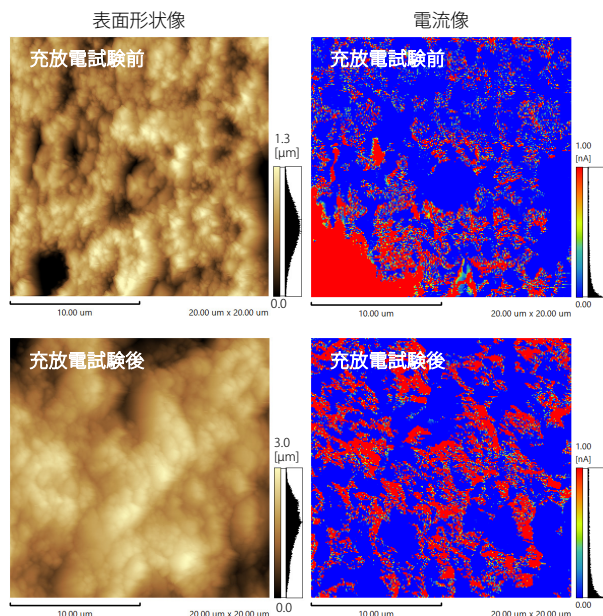


図4 正極中の電気化学活性評価

## ■ まとめ

ASSLiBの活物質性能低下につながる現象である正極内部の電子伝導経路を可視化し、表面電位変化を充放電試験前後で測定することができました。この結果を材料や作成プロセスにフィードバックすることで、ASSLiBの性能向上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, A.Kogure, T.Miyamoto, H.Nakajima, H.Mukohara, N.Morimoto, R.Yamasaki, H.Yamada, C.J.Macey, AFM Evaluation of Different-Sized Active Materials and Interface of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries., M&M2023, July 23-27, 2023; Minneapolis, MN, USA.

### <関連アプリケーション>

1. 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 [Application News No.01-00490-JP](#)

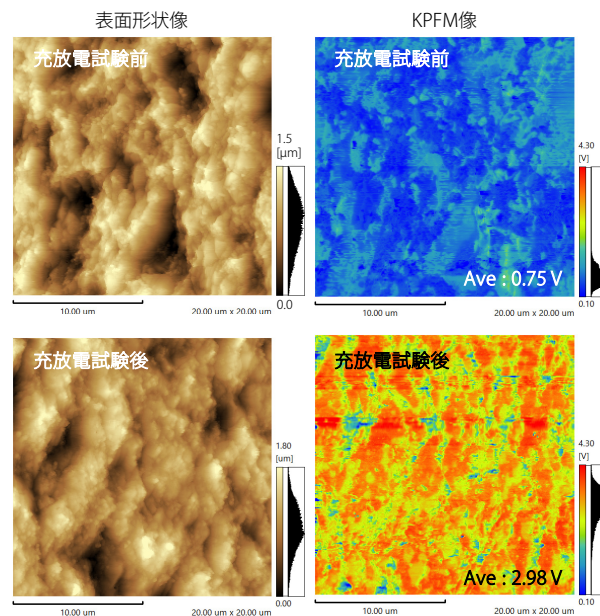


図5 正極中の表面電位評価

SPM-Nanoa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/>

01-00720-JP 初版発行：2024年 5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、製品名、サービスマークおよびロゴは、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-Nano

走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡

## 関連分野

＞ 電気・電子

＞ リチウムイオン電池

＞ Clean Energy

＞ 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