

界面イオン伝導顕微鏡による正極薄膜材料表面における Li イオン挿入・脱離機構の可視化

Visualization of lithium-ion (de)intercalation in thin film electrodes

by interface ion-conductance microscopy

東北大 AIMR¹, 東北大環境科学² ○熊谷 明哉¹, 高橋 康史¹, 猪又 宏貴², 白木 将¹,
山本 邦子¹, 春田 正和¹, 伊野 浩介², 珠玖 仁², 一杉 太郎¹, 末永 智一^{1,2}

Tohoku Univ. AIMR¹, Tohoku Univ.², ○A. Kumatani¹, Y. Takahashi¹, H. Inomata², S. Shiraki¹,
K. Yamamoto¹, M. Haruta¹, K. Ino², H. Shiku², T. Hitosugi¹, T. Matsue^{1,2}

E-mail: kumatani@bioinfo.che.tohoku.ac.jp

[緒言]電極材料中の結晶方位や粒界が与える Li イオン 2 次電池の蓄電性能への影響を解明することは、電池の高機能化に不可欠である。特に、それら結晶方位や粒界における Li イオン挿入・脱離の不均一性を電気化学反応に基づき捉え可視化できれば、材料設計への指針となり得る。本研究では、Li イオンの挿入・脱離に基づくイオン電流応答を可視化するため、独自開発した「界面イオン伝導顕微鏡」を用いた。本顕微鏡は、プローブと電極表面の間に超微小セル（メニスカス）を形成し、電流応答を直接測定可能な電気化学プローブ顕微鏡である。測定試料には LiFePO₄ 正極薄膜を用いた。界面イオン伝導顕微鏡を用いて、材料表面における電流応答の不均一性を結晶粒ごとに可視化することに成功したのでこれを報告する。

[実験] LiFePO₄ 薄膜は、Nb:SrTiO₃(110)基板上にパルスレーザー堆積法にて成膜した。プローブには有機電解質溶液(1 M LiClO₄ EC:DEC (1:1 v/v))ゲルを充填し、Ag/AgCl 線を挿入したガラスピペット(開口端直径: 50 nm)を用いた。電圧を試料に印加し、プローブ-試料表面間に、超微小セルを形成させる(Fig. 1(a))。このメニスカスを走査することで電極表面における形状と電流応答の不均一性の可視化を行った。

[結果・考察] プローブを走査させ、LiFePO₄ 薄膜表面の形状と電流応答を同時測定した(Fig. 1(b))。形状と電流応答を比較すると、特定粒内において、高い電流応答を示した。結晶構造解析から、この薄膜が Li 拡散の速い結晶方位、(010)を主としていることが分かっており、結晶粒内の結晶方位と電流応答の相関性が示唆される。また、特定の粒界においても、高い電流応答が確認されており、プローブを指定領域で固定して、局所電気化学測定による電池特性の評価も行った。

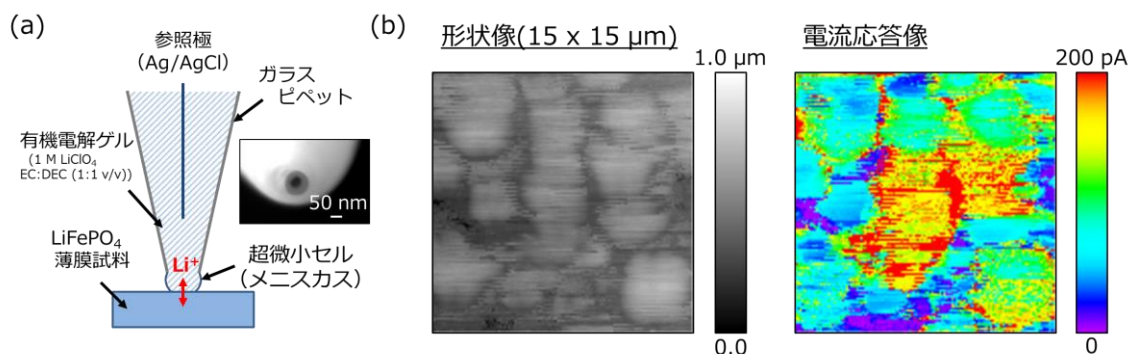


Fig. 1(a) 界面イオン伝導顕微鏡の測定原理の概略図、(b) LiFePO₄ 薄膜試料表面における
界面イオン伝導顕微鏡像(15 × 15 μm) : 形状(左)、電流応答(右)