

不活性雰囲気中で動作した全固体型 LIB のその場 KPFM 計測 In Situ KPFM Measurement of All-Solid-State LIB Operated in Inert Atmosphere

○増田 秀樹¹, 石田 暢之¹, 小形 曜一郎², 藤田 大介¹ (1.物材機構、2.太陽誘電)

○Hideki Masuda¹, Nobuyuki Ishida¹, Yoichiro Ogata², Daisuke Fujita¹ (1:NIMS, 2:Taiyo Yuden Co., Ltd.)

E-mail: MASUDA.Hideki@nims.go.jp

次世代リチウムイオンバッテリー (LIB) の候補として、大容量・高密度化に加えて安全性を兼ね備えた全固体型 LIB が挙げられる。固体電解質は、LIB の難燃化に貢献するとともに電解液に匹敵する材料が開発されているものの、デバイス構造中では界面抵抗やその動作に課題がある。本研究では、電池動作時の全固体 LIB 中の内部電位分布を計測するために、不活性雰囲気中で LIB を動作させるとともにケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) 観察した。

全固体型 LIB には、Co-LATP 系の固体電解質と、Co-LAGP 系固体電解質 (セパレータ)、 LiCoPO_4 と Co-LATP および Pd (混合正極)、および Pd (集電体) の積層体を用いた。この LIB では自己形成負極を用いている。試料を切断し断面イオン研磨した後、充放電と KPFM 測定した。切断以後のプロセスはすべて Ar または N_2 雰囲気、および真空中の、大気非暴露条件で行った。

図 1 に N_2 雰囲気中 120°C 下で動作させた LIB の充放電特性を示す。初回充電時には不可逆容量が確認され、これは負極の自己形成反応に相当すると考えられる。

図 2 には、 N_2 雰囲気中室温下で AM-KPFM により測定した接触電位差 (CPD) プロファイルを示す。各フレームは、(a)集電体-正極-電解質、(b)中央部 (電解質)、および(c)負極側電解質-集電体に対応する。まず両端の集電体領域において、1.8 V 程度の電位差が検出された。

これは電池電圧による電位差と考えられるが、実際の LIB 動作電圧 (約 2.3 V) の 78%程度の値である。この減少は、探針形状に起因する静電気力の平均化効果によると考えられる。また混合正極部分では、正極粒子と固体電解質界面で急峻な電位変化 (↓) がみられるが、固体電解質中では距離に依存した緩やかな電位変化 (↘) がマイクロメートルスケールで継続していると考えられる。これは、電解液と電極界面での電気二重層とはスケールの異なる電位分布 (すなわち Li イオン分布) が存在することを示している。

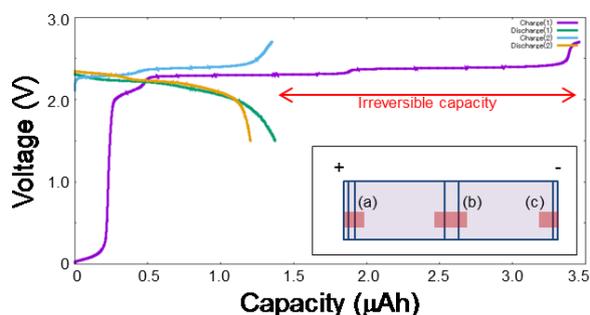


図 1 全固体 LIB の充放電特性。(挿入図は LIB 断面での KPFM 測定領域を示す。)

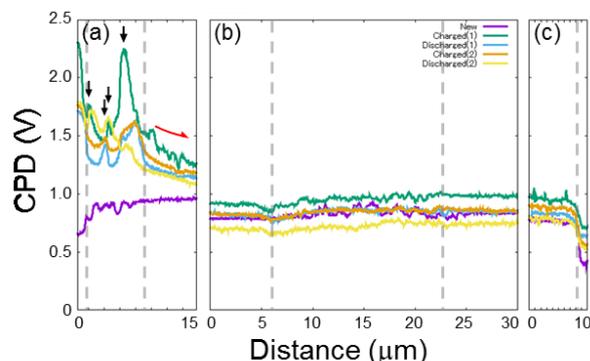


図 2 AM-KPFM により測定した LIB 上の CPD プロファイル。(a) 正極側、(b) 中央部、(c) 負極側。破線は像から予想される積層界面位置を示す。