

電気化学プローブによる固体電解質表面のイオン伝導分析

Electrochemical Probing Techniques for Analyzing Ion Transport

on Solid State Electrolyte

東北大 AIMR¹, 物材研 MANA², 東北大³, 東北大学際研⁴, JST さきがけ⁵, 金沢大 WPI-NanoLSI⁶

○熊谷 明哉^{1,2}, 立野 佑太³, 井田 大貴^{4,1,5}, 高橋 康史^{6,5}, 珠玖 仁³

Tohoku Univ. WPI-AIMR¹, NIMS WPI-MANA², Tohoku Univ.³, Tohoku Univ. FRIS⁴, JST-PRESTO⁵,

Kanazawa Univ. WPI-NanoLSI⁶

○A. Kumatani^{1,2}, Y. Tatenō³, H. Ida^{4,1,5}, Y. Takahashi^{6,5}, H. Shiku³

E-mail: akichika.kumatani.e6@tohoku.ac.jp

【緒言】電気化学顕微鏡の一種であるナノ電気化学セル顕微鏡 (SECCM) は、リチウムイオン電池を始め、電気化学反応を利用した創・蓄電デバイスのナノ電気化学分析およびその可視化に応用される。SECCM の探針は、ナノピペットに電解液を充填した電気化学プローブであり、試料表面に接触した際の微小液滴を電気化学セルとして利用する。本研究では、リチウムイオン電池研究の際に用いる SECCM の探針が電子ブロッキング電極かつ高リチウムイオン伝導電極として振る舞うことに着目し、全固体リチウムイオン電池における固体電解質表面のイオン伝導分析に応用した。

【実験・結果】測定試料には、固体電解質である $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ を用いた。背面にリチウム金属またはリチウム金属・グラファイト混合電極を塗布した。SECCM の探針には、Li 線と有機溶媒 (1 M LiPF_6 in EC : DEC = 1 : 1 vol. % ゲル化) を充填したガラスピペットを用いた。また、対照実験として Li 線の代替に銅線を使用した探針を用いた。測定試料と参照極に電圧を印加し、探針先端にできる微小液滴と試料を接触させ、その微小液滴を介して電流-電圧特性を各探針にて計測した。各参照極を使用した SECCM 探針と試料間の電流-電圧特性を Fig.1 に示す。銅線探針の場合は、イオンブロッキング電極となり電流応答はほぼ計測できなかった。一方で、Li 線探針は電流応答が計測された。この結果から、Li 線探針では、探針-基板間を Li イオンが伝導可能なイオン伝導電極として機能したことが分かる。更に、同一探針で異なる電流応答も計測されたことから固体電解質内における Li イオン伝導に不均一性が計測できた (Fig. 1 赤及び青)。これらの結果を踏まえ、現在では、この Li 線探針を用い電気化学プローブとして、印加電圧 1.0 V vs Li/Li^+ において、試料表面の電流応答を可視化も行っている。イメージング結果と観測された電流応答値から、試料表面の Li イオン伝導に低伝導部位とその伝導率を見積もることが可能となりつつある。

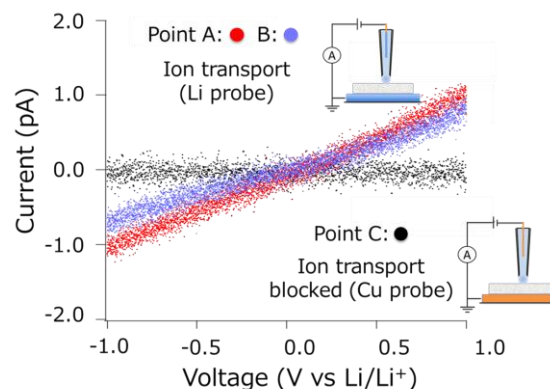


Fig.1 本計測の模式図 (挿入図) と同一プローブ径を用いて得られた電流-電圧特性: Li 線 (赤及び青)、銅 (黒)