

ナノインピーダンス分光法による LIB 電極内不均一伝導性の解析

Analysis of non-uniform conductivity in Lithium ion battery by

Nanoscale Impedance Spectroscopy (NIS-AFM)

(株)日産アーク¹ オミヤリトシン アントン、長島 加奈、松本 匡史、今井 英人

NISSAN ARC LTD, Anton Myalitsin, Kana Nagashima, Masashi Matsumoto, Hideto Imai

E-mail: a-myalitsin@nissan-arc.co.jp

電気化学インピーダンス分光 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) は、リチウムイオン二次電池 (LIB) の性能、劣化の評価に幅広く利用されている。しかしながら、EIS は電極全体の情報を取得しているため、劣化した LIB の評価や全固体電池の評価など、電極内の電子伝導に大きな不均一や分布が生じている場合、EIS スペクトルをマクロな等価回路モデルで解析するだけでは、電極内の構造・物性との対比において不十分である。

本研究では、電気化学インピーダンス分光 (EIS) と原子間力顕微鏡 (AFM) を組み合わせた手法、ナノスケール電気化学インピーダンス分光 NIS-AFM により、ナノスケールの局所的なインピーダンス計測を実現した結果を報告する。従来、原子間力顕微鏡 (AFM) のカンチレバーと電極間に直流電圧を印加して流れる電流値や抵抗値を測定する手法 (Conductive AFM, C-AFM) が一般的に用いられているが、接触抵抗の評価等に課題が残っている。NIS-AFM では交流電圧を印加することで、カンチレバーと電極間に生じる混在した抵抗を分離して、電極由来の伝導成分を定量的に抽出することができる。

一例として、この手法を劣化 LIB 正極内 (18650 型円筒セル) における局所的な伝導性の評価に適用した。カンチレバーは先端表面をコンダクティブダイヤモンドでコーティングした導電性プローブ (曲率半径 100nm 程度) を用いた。カンチレバーを電極断面の活物質 1 粒子に接触させて、カンチレバーと集電箔間のインピーダンスを測定した。NIS-AFM の測定は、大気非曝露下で実施した。

Fig. 1(a) に劣化試験後の電極の活物質単粒子の解析例を示す。平滑面 (pos 1) および亀裂の近傍 (pos 2) のインピーダンス測定値を図 1(b) に示す。亀裂に対しては形状の変化と同様に抵抗の大きな増加が観察された。異なる等価回路モデルによる半円のフィッティングは成功し、SEI の形成と同様に、活物質粒子の空隙率を説明できた。

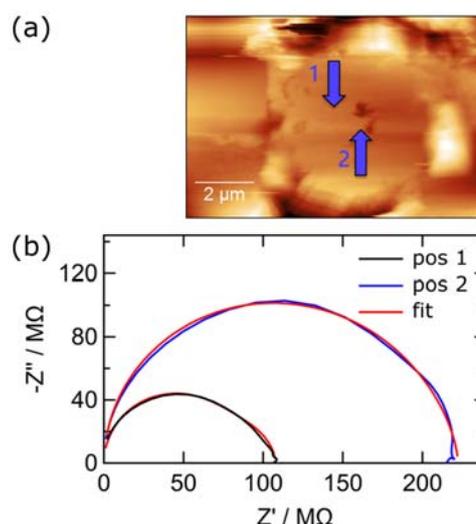


Fig. 1. (a) Cross section image of the cathode sample. (b) Nyquist plot of NIS-AFM at positions 1 (black) and 2 (blue) and the corresponding best fits

参考文献: 1) R. O'Hayre *et al.*, J. Appl. Phys., 95 (2004), 8382-8392. 2) R. Shao, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 82 (2003), 1869-1871. 3) A. Myalitsin, K. Nagashima, M. Matsumoto, H. Imai, *in preparation*