

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

## コンダクティブ AFM による全固体電池の局所電気化学測定

○前田 泰<sup>1\*</sup>, 橘田 晃宜<sup>1</sup>, 倉谷 健太郎<sup>1</sup><sup>1</sup>産業技術総合研究所電池技術研究部門

### Local electrochemical measurement of all solid-state batteries using c-AFM

○Yasushi Maeda<sup>1</sup>, Mitsunori Kitta<sup>1</sup> and Kentaro Kuratani<sup>1</sup><sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

#### 1. 研究背景

Li イオン電池の解析ツールとして走査プローブ顕微鏡が活用されるようになってきている。例えば、乙山らは走査型広がり抵抗顕微鏡を用いて全固体電池の解析を行い、充放電における正極活物質の不均一な反応を可視化した<sup>1)</sup>。彼らは、探針と正極集電体との間にバイアス電圧を印加することで電子伝導の解析を行った。我々は、バイアス電圧を探針-負極集電体間に印加すれば、局所的な電気化学反応の解析ができるのではないかと考えた(図1)。これが可能になれば、導電性探針による簡便な測定により、全固体電池の局所的な電気化学反応の解析が可能になると期待される。

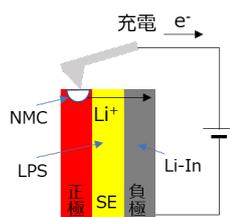


図1 局所電気化学測定概念図

#### 2. 実験方法

試料は正極活物質として  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  (以下 NMC)、固体電解質として  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  (以下 LPS)、負極として Li-In を用い、プレス成型して作製した。この時正極に集電体は取り付けない。作製した電池試料を Ar イオンミリングにより断面加工を行った。

測定装置は、Park Systems 社製の NX10 を用いた。装置はグローブボックス内に設置されており、水分および酸素濃度はそれぞれ 0.1ppm 以下であった。測定には導電性ダイヤモンドコートカンチレバーを用い、PinPoint モード (Park Systems 社独自のサイクリックコンタクトモード) にて c-AFM 測定を行った。

#### 3. 実験結果

試料への印加電圧を 2~2.5 V (vs. Li-In) 以上としたときに充電電流が観察された。図2に正極断面の AFM 像 (凹凸像) と同時に測定した電流像とを示す。図2 (b)では、主に NMC/LPS 界面で充電電流が観測されている。一方で NMC 粒子内部や LPS 上ではほとんど電流が検出されない。NMC は初期状態ではほぼ絶縁体なので、探針-NMC-LPS からなる三重点でのみ電気化学反応が生じたと考えられる。

また、NMC 内部ではほとんどの領域で電流は検出されないが、一部の粒子内粒界において充電電流が検出された(図1 (d))。この結果は、特定の条件では NMC 内部の粒界も電気化学的な活性サイトとなる可能性を示唆している。

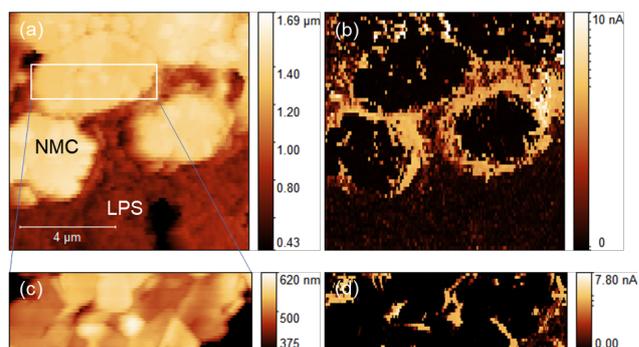


図2 NMC 全固体電池試料の(a, c)AFM 像、(b, d)電流像。印加電圧 5V (vs. Li-In)、荷重 300nN。

#### 文 献

1) M. Otoyama et al., J. Phys. Chem. C 125 (2021) 2841.

\*E-mail: y-maeda@aist.go.jp