

全固态锂离子电池充电时的电极—电解质界面表面电位的测定

01-00490-CN

饭田 荣治、小暮 亮雅、宫本 文司

特点描述

- ◆ 在不暴露于大气的惰性气氛环境下使用 SPM (AFM) 观察和测定已充电电池。
- ◆ 可直观观察全固态锂离子电池的电极—电解质界面的表面形貌和表面电位分布。
- ◆ 可直接观察全固态锂离子电池内的活性材料的充电状态。

前言

为了实现可持续发展目标 SDGs，可再生能源的需求不断增长，通过高性能蓄电池来提高能源使用效率已经成为一个重要课题。由于全固态锂离子电池 (All-Solid-state Lithium-ion Battery: ASSLiB) 具有使用寿命长、安全性好、能量密度高等优异的特性，并有望在未来实现更大的功率输出和性能改进，因此其发展主要是以电动汽车的应用为中心。影响 ASSLiB 实用化的挑战之一是如何降低电极—电解质中的界面电阻。界面电阻大，锂离子在界面的迁移率变差，导致电池容量和输出功率下降，无法进行高速充放电。改善界面结合状态是提高电池性能的关键。但是，这些界面发生的现象以及性能下降机制尚不明确，而且没有建立评估方法。

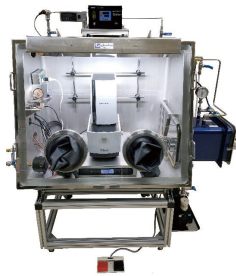
扫描探针显微镜 (SPM [AFM]) 为微观尺度测量以及电极—电解质界面的评估提供了一种可能方法。本文介绍了一个对已充电 ASSLiB 的负极—电解质界面的表面电位 (KPFM) 进行测定的应用案例。

SPM-Nanoa 和手套箱

在本测定中使用了 SPM-Nanoa 和流动型手套箱 (图 1)。SPM 是通过微小的探针扫描样品表面，以高倍率观察和测定样品三维形貌和局部物理性质的显微镜。流动型手套箱是采用氦气通入并持续循环纯化箱内，使箱内的氧气和水分降至 1 ppm 以下的装置。由于电池中的锂离子在氧气和水的存在下会发生反应和降解，因此 ASSLiB 的充电和分析必须在不暴露于大气的惰性气氛中进行。



(a) SPM-Nanoa™



(b) 流动型手套箱

图 1 SPM-Nanoa 和手套箱

测定样品

本测试中使用的电池是具有氧化物基固体电解质的 NASICON 型 ASSLiB。电池电芯由正极活性物质：LiFePO₄、负极活性物质：TiO₂、固体电解质：Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ (LAGP)、导电助剂：乙炔炭黑 (AB) 构成。

电池电芯是通过银浆粘合成电极端子的集电器，电芯整体通过环氧树脂固定，在进行横截面抛光后，在样品正上方进行轻度的离子铣削处理，去除了表面的污染层 (图 2)。然后，在手套箱内对电池电芯充电 50 小时。充电环境为水分浓度 10.6 ppm (露点 -60°C)、氧气浓度 0.4 ppm。NASICON 型 ASSLiB 的大气暴露耐受能力强，水分浓度为 1 ppm 以上也没有问题。将已充电的电池电芯放入安装在手套箱内的 SPM-Nanoa 上，按照表 1 所示的观察条件测定负极—电解质界面。

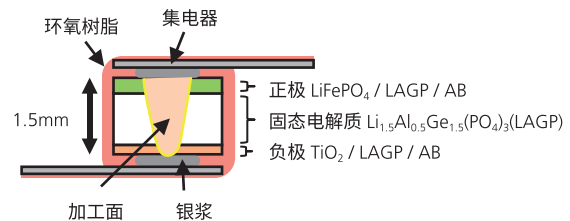


图 2 电池电芯示意图

表 1 观察条件

仪器	: 扫描探针显微镜 SPM-Nanoa
扫描器	: 广域扫描器 (XY: 125 μm、Z: 7 μm)
观察模式	: 表面电位 (KPFM) 模式
观察视野	: 30 μm × 30 μm (图 3) 5 μm × 5 μm (图 4)
像素数	: 256 × 256

负极—电解质界面的形貌观察

观察了负极—电解质界面的表面形貌。在界面处可以看到孔洞结构，如图 3 中白色箭头部分所示。孔洞会干扰界面处的锂离子迁移，这是形成界面电阻的原因。

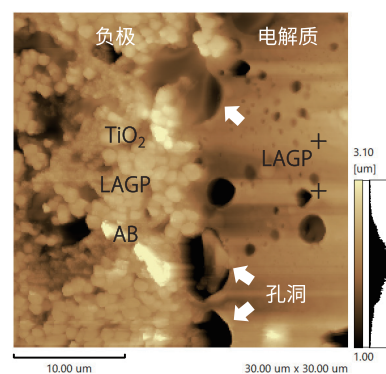


图 3 电极—电解质界面的表面形貌图像

■ 负极活性材料的充电状态评估

在负极上的 3 个位置：即 (a) 集电器侧、(b) 中心部、(c) 固态电解质侧进行了表面形貌观察和 KPFM 测定。图 4 为测定位置的光学显微镜图像和测定结果。从表面形貌图像来看，(a) 可见 AB 颗粒（粒径：约 100 nm）和 TiO₂ 颗粒（粒径：约 1 μm），(b) 在整个视野可见 TiO₂ 颗粒，(c) 可见 LAGP 和 TiO₂ 颗粒。从各 KPFM 像中的 TiO₂ 颗粒的电位来看，可将电位分为 ○：平均 0.48 V、△：平均 0.57 V 和 ×：平均 0.67 V。

充电时，锂离子 (Li⁺) 通过 LAGP，从正极迁移至负极，电子 (e⁻) 从集电器经 AB 迁移至负极内部（图 5）。此时，TiO₂ 与 Li⁺ 和 e⁻ 发生反应，转化成 Li_xTiO₂。KPFM 图像表明，电位值越低，电子数量越多。因此，电位低的颗粒越多，充电越快。基于上述考虑，可以判断图 4 中用 ○ 标记的 TiO₂ 颗粒充电会很快，但用 △ 和 × 标记的 TiO₂ 颗粒充电会很慢。将观察部位 (a) (b) (c) 进行对比，位于负极中心部位的 (b) 具有充电速度快的倾向。这表明，在负极的中心部位 (b) 适度存在从集电器侧和电解质侧进行传导的 e⁻ 和 Li⁺。换言之，因为 (a) 集电器侧 Li⁺ 不足，而 (c) 电解质侧 e⁻ 不足，所以 (a) 和 (c) 的充电速度不快。这些结果说明，本样品存在负极内的 e⁻ 和 Li⁺ 传导路径不充分的可能性。

综上所述，通过 KPFM 测试可以了解负极活性材料的充电状态，并确定哪些活性材料在充放电中起有效作用。

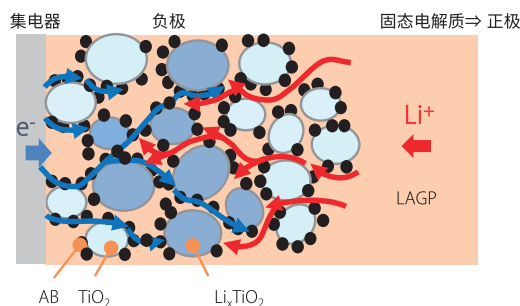


图 5 充电时的 Li 离子和电子的传导模型

■ 结论

本文在惰性气氛中对带电 ASSLiB 的电极 - 电解质界面进行了扫描探针显微镜观察，发现界面处存在孔洞，并对负极活性材料的充电状态进行了评估。本测试有望帮助阐明电极 - 电解质界面的反应机制，解决 ASSLiB 的界面电阻问题。

< 致谢 >

长崎大学研究生院工学研究科山田博俊副教授、堺化学工业株式会社在本报告的编写过程中提供了样品和评估指导。在此表示衷心的感谢。

< 参考文献 >

1) E. Iida, T. Miyamoto, A. Kogure, H. Mukohara, N. Morimoto, R. Yamasaki, H. Yamada, SPM/AFM Evaluation of Interface of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries., IVC-22, Sep 13, 2022; Sapporo, Japan.

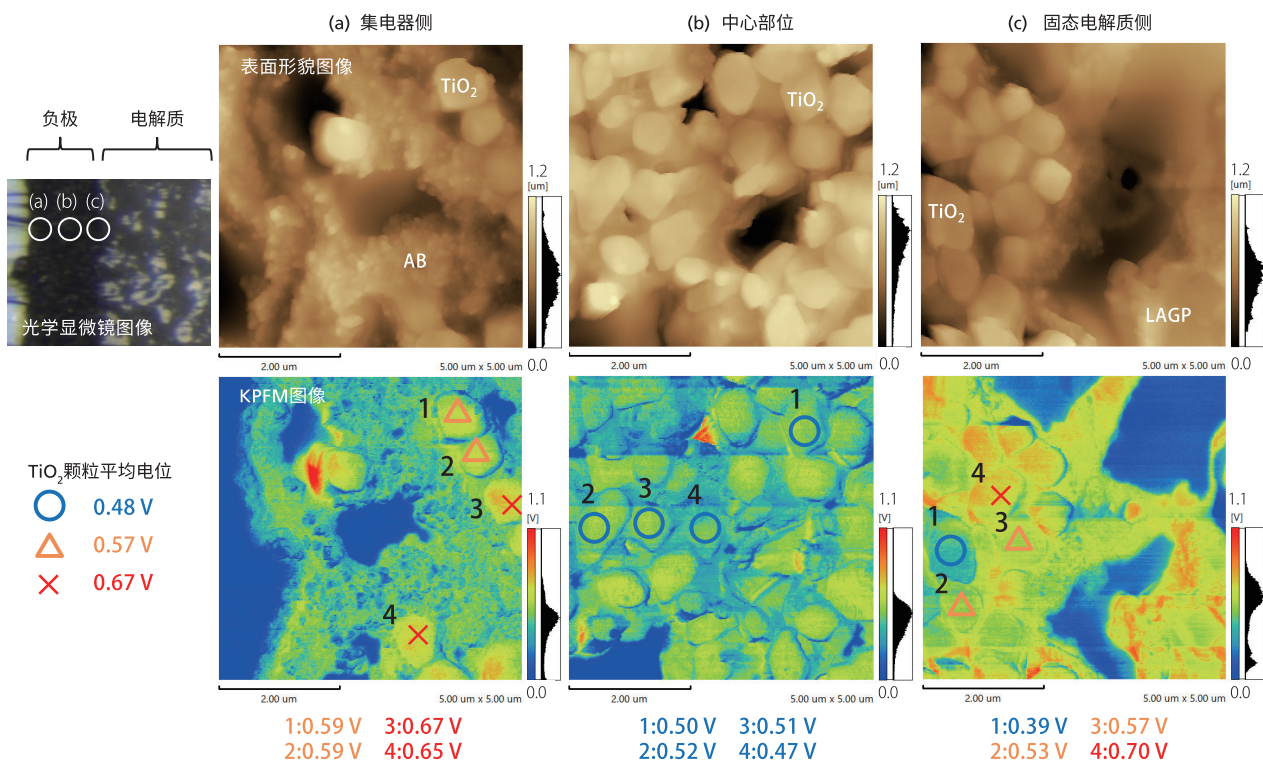


图 4 负极活性材料的充电状态评估

岛津应用云



SPM-Nanoa 是岛津制作所株式会社或其相关公司在日本及其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2023 年 03 月