

评估全固态锂离子电池阴极内的电化学反应活性和电势

Eiji Iida, Akinori Kogure

特点描述

- ◆ SPM(AFM) 可以观察和测量未暴露在环境空气中的充电电池。
- ◆ 在全固态锂离子电池的运行过程中，它可以实现阴极材料中电子传导路径的可视化。
- ◆ 还能可视化全固态锂离子电池充电 / 放电过程中阴极材料的电势变化。

■ 引言

随着实现联合国可持续发展目标 (SDGs) 对可再生能源的需求日益增长，利用高性能电池储能提高能源效率正成为一个重要问题。全固态锂离子电池 (ASSLiB) 的开发主要针对电动汽车应用。这是因为 ASSLiBs 具有寿命长、安全性高、能量密度大等优良特性，而且未来有望实现更大的功率输出和性能改进。然而，要实现其实际应用，需要解决的一个问题是充放电循环导致的活性材料性能下降。这种性能下降会降低电子 / 离子的流动性，从而降低电池容量和输出功率，并妨碍高速充放电。弄清降低活性材料性能的机制将为提高电池性能提供关键。

评估电极内部材料状态的一种方法是使用扫描探针显微镜 (SPM/AFM) 在微观尺度上测量材料。本应用新闻介绍了使用 SPM 评估充放电循环导致 ASSLiB 性能下降的影响的示例¹⁾。

■ SPM-Nanoa 和手套箱

测量是在流动型手套箱中使用 SPM-Nanoa 进行的 (图 1)。扫描探针显微镜使用微小探针扫描样品表面，以高分辨率观察和测量样品的三维形状和局部物理性质。流动型手套箱的设计目的是不断循环和净化箱内的氦气，使箱内的湿度和氧气水平保持在百万分之一或更低。ASSLiB 的充电和分析必须在惰性环境中进行，不能暴露在环境空气中，因为电池芯中的锂离子在氧气和水的存在下会发生反应和降解。



(a) SPM-Nanoa™

(b) 流动型手套箱

图 1 SPM-Nanoa 和手套箱

■ 测量样本

测量中使用了一种带有氧化物基 NASICON 固体电解质的 ASSLiB 电池。电池由含有钴酸锂活性材料 (直径为 5~10 μm 的颗粒) 的阴极、含有 TiO₂ (60 μm 的颗粒) 的阳极、含有 Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ (LAGP) 的固体电解质和乙炔黑 (AB) 导电剂组成。其整体结构如图 2 (a) 所示。将电池分成两部分后，覆上石墨和铜箔材料，然后用环氧树脂固化整个组件。

在进行充放电测试前，对切割表面进行了离子研磨处理 (图 2(b))，并在测量前立即使用氦离子研磨处理去除表面污染层。电池被安装在手套箱内的 SPM-Nanoa 中，使用表 1 所示的观测条件设置测量电极表面。

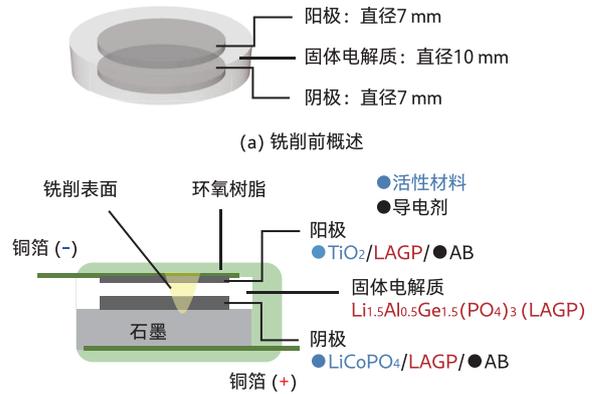


图 2 电池单元示意图

表 1 观测条件

仪器:	扫描探针显微镜 SPM-Nanoa
扫描仪:	大范围扫描仪 (XY: 125; Z: 7 μm)
观察模式:	电流模式和表面电势 (KPFM) 模式
视野:	20 μm × 20 μm
像素:	256 × 256
露点:	-80°C
氧气浓度:	0.8 ppm

■ 评估阴极的局部电化学反应活性

通过创建电池工作电路 (图 3) 和测量阴极横截面与阳极集流器之间的电流，对电池中的电化学反应活性区域进行了评估。测量结果如图 4 所示。

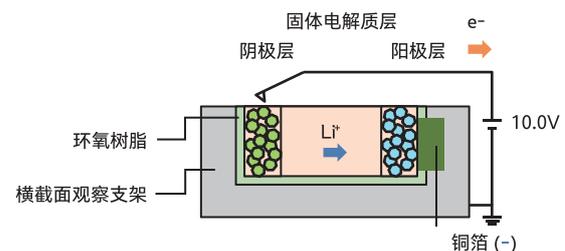


图 3 电流测量电路配置

下面将介绍如何综合获得整个电池单元的电流信息，包括阴极内部的电子传导、固体电解质与活性材料之间的界面表面状态以及固体电解质的网络效应。在当前图像中，红色区域表示高电流，蓝色区域表示低电流。电流很容易流过电阻较低的导电剂，而流过电阻较高的活性和固体电解质材料的电流很小。因此，我们可以假设红色区域主要由导电剂组成，而蓝色区域则是活性材料或固体电解质。对充放电测试前后的电流图像进行比较后发现，电子传导路径的分布没有发生重大变化。充放电测试前的电流图像显示，导电剂分布不均，如图 4 所示。因此，改善充放电特性的方法之一就是改善导电剂的分布。

■ 评估阴极内部的表面电势

在充放电测试前后测量了阴极内部的表面电位（KPFM）。测量结果如图 5 所示。对比测试前后的 KPFM 图像可以看出，充放电测试前的平均内电势为 0.75 V，测试后为 2.98 V。正常情况下，放电后的电势应接近 0 V，但结果显示，样品中仍残留有电荷，表明充放电性能下降。考虑到图 4 显示充放电测试前后电子传导路径的分布没有发生重大变化，这表明离子传导路径或固体电解质与活性材料之间的界面表面发生了退化。

■ 结论

本应用新闻介绍了如何可视化阴极内部电子传导通路的形成现象（这可能导致 ASSLiB 中活性材料性能降低），以及如何在充放电测试前后测量表面电势的变化。这些结果可提供有关材料和制造工艺的反馈信息，从而提高 ASSLiB 的性能。

鸣谢

我们衷心感谢长崎大学大学院工学研究科的 Hirotochi Yamada 副教授和酒井化学工业株式会社提供的样品和评估指导。

参考文件

1) E. Iida, A. Kogure, T. Miyamoto, H. Nakajima, H. Mukohara, N. Morimoto, R. Yamasaki, H. Yamada, C. J. Macey, AFM Evaluation of Different-Sized Active Materials and Interface of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries., M&M2023, July 23-27, 2023; Minneapolis, MN, USA.

相关应用新闻

1. Surface Potential Measurement at the Electrode-Electrolyte Interface of a Charged All-Solid-State Lithium-Ion Battery [Application News No. 01-00490-EN](#)

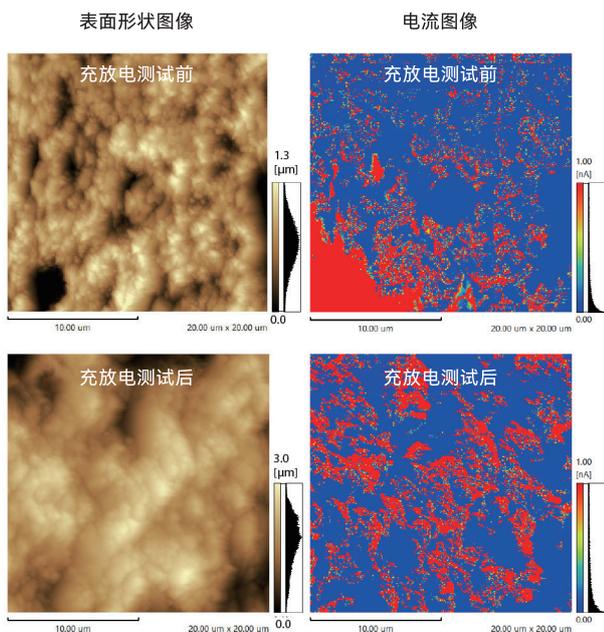


图 4 阴极内电化活性的评估

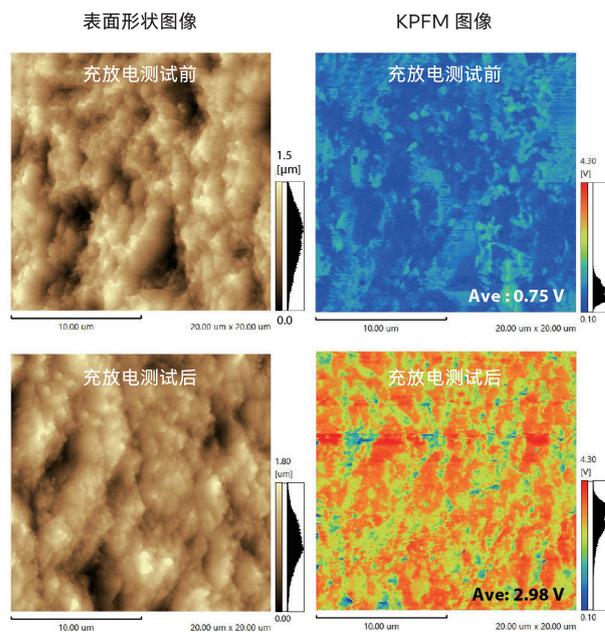


图 5 阴极内表面电势的评估

SPM-Nanoa 是岛津公司及其在日本和其他国家的附属公司的商标。



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。

岛津应用云

