

# オペランド電子顕微鏡技術による全固体リチウムイオン電池の反応解析

一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 山本 和生

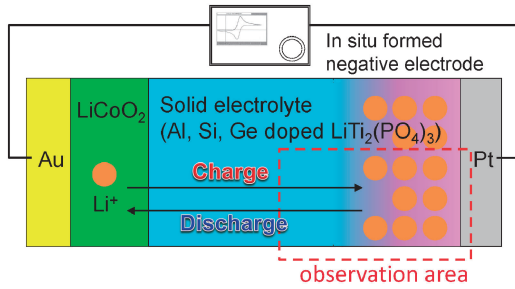


Fig. 1 観察に用いた全固体Liイオン電池の模式図.

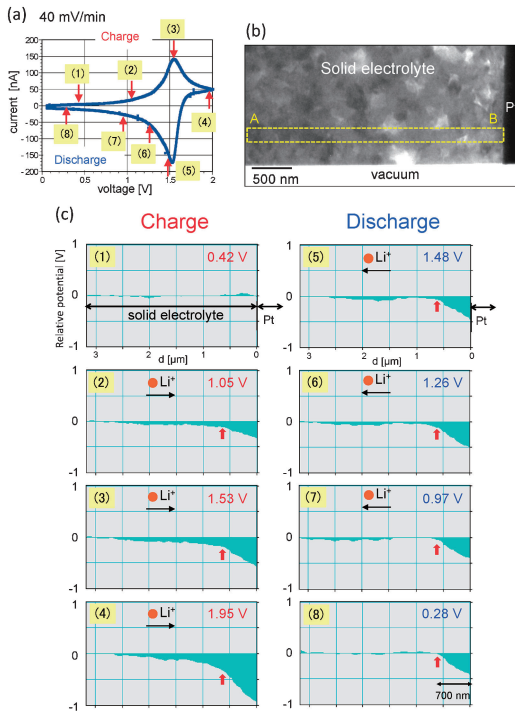


Fig. 2 (a) 充放電カーブ. (b) 負極側のTEM像. (c) (b)中のA-B間における充放電中の電位プロファイル. (謝辞: 中部電力㈱との共同研究成果である.)

次世代蓄電池の一つである全固体Liイオン電池は、出力密度が低いという弱点がある。これは電極/固体電解質界面におけるLi<sup>+</sup>の移動抵抗が高いことが原因である。過剰なLi<sup>+</sup>を挿入し、固体電解質の一部を意図的に分解することによって形成される「その場形成負極」(Fig. 1)は、Li<sup>+</sup>の移動抵抗が極めて低いことが知られているが、その形成過程は不明であった。本研究では、電子線ホログラフィー(EH)と位置分解(SR-)TEM-EELSを用いて、その場形成負極が形成される過程をオペランド観察する事に成功した。TEM内で電池を充放電させ(Fig. 2(a))、負極側電解質(Fig. 2(b))の電位変化をEHで観察した。その電位プロファイルをFig. 2(c)に示す。Li<sup>+</sup>が滞留す

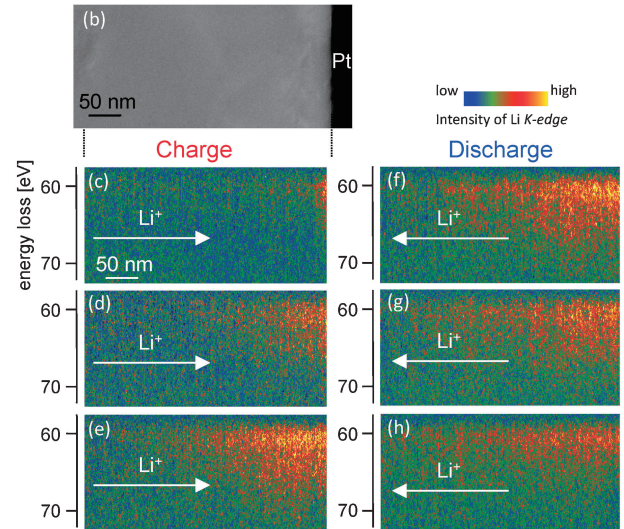
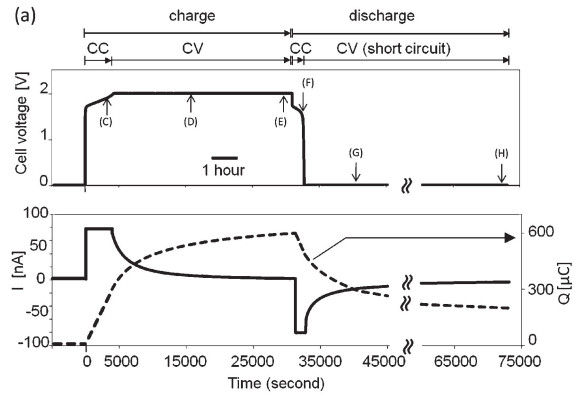


Fig. 3 (a) 定電流(CC)/定電圧(CV)モードの充放電カーブ(セル電圧, 充放電電流I, 総電荷量Q). (b) SR-TEM-EELS像を撮影した部分のTEM像(負極側のTEM像). (c)-(e) 充電中におけるLi-K端の分布. (f)-(h) 放電中におけるLi-K端の分布. (謝辞: NEDO, RISINGプロジェクトにおいて実施されたものである.)

ることによって局所的な電極電位が下がり、その電位変化が観察されている。同様にTEM内で充放電させ(Fig. 3(a)), Fig. 3(b)の領域でSR-TEM-EELS像を撮影した。Figs. 3(c)-(h)は、それぞれFig. 3(a)の(C)-(H)の点で撮影したLi-K端周辺のEELS像である。充電時には、Li<sup>+</sup>が負極側に蓄積していく様子が綺麗に観察されている。Liの濃度分布は、Fig. 2(c)の電位プロファイルと酷似しており、濃度が緩やかに変化している事がわかった。放電時には、トラップされたLi<sup>+</sup>がその場形成負極を形成し、負極内部のLiは11時間かけて濃度が均一になるように拡散していく事がわかった。

(2016年7月22日受理)[doi:10.2320/materia.55.590]

Operand Electron Microscopy Analyses of Electrochemical Reactions in All-solid-state Li-ion Batteries; Kazuo Yamamoto (Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)  
 Keywords: Li-ion battery, Li detection, electron energy-loss spectroscopy, electron holography  
 TEM specimen preparation: FIB TEM utilized: Holography: JEM-3000F(300 kV), SR-TEM-EELS: HF-3300EH(300 kV)