

全固体電池の正極材料/固体電解質界面で生じる界面現象の解明 Investigation of Interfacial Phenomena Occurring at the Interface between Cathode Material and Solid Electrolyte in All-Solid-State Batteries

石垣 範和^a, 鈴木 康広^a, 吉川 慶佑^a, 白石 遼^a,
安野 聡^b, 森野 裕介^c, 入山 恭寿^a
Norikazu Ishigaki^a, Yasuhiro Suzuki^a, Yuusuke Yoshikawa^a, Ryou Shiraishi^a,
Satoshi Yasuno^b, Yuusuke Morino^c, Yasutoshi Iriyama^a

^a 名古屋大学, ^b (公財)高輝度光科学研究センター,
^c 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター
^aNagoya University, ^bJASRI, ^cLIBTEC

SPring-8 の共用ビームライン BL46XU にて電圧印加その場硬 X 線光電子分光測定を行うための電気化学測定機構の構築方法を検討した。基板ホルダーに設置した Al/Pt/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/Pt を装置に導入し、アース、各電極、配線と Bio-Logic 社製電気化学測定システム SP-150 を繋ぐことで電気化学測定機構を構築し、アースと電極の接続方法による HAXPES スペクトルの電圧印加依存性を評価した。その結果、アースと電極間の接続方法により測定元素の HAXPES スペクトルの電圧依存性に違いが生じること、アースに接続していない電極内元素の HAXPES 測定結果では印加電圧が大きいほど低エネルギー側にピークがシフトすることが明らかとなった。

キーワード： 全固体リチウム二次電池, 硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

小型機器の発展や電気自動車、災害用非常用電源などの大型機器の発展に伴い、高い安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた全固体リチウム二次電池に注目が集まっている。しかし、全固体電池は電極と固体電解質間の界面で高抵抗な副反応層や空間電荷層が形成されるため電極特性が低下する問題が指摘されている。従って、電極/固体電解質界面で生じる界面現象を観察し、界面の高抵抗化の原理を解明することは高性能な全固体リチウム二次電池の開発に必要不可欠である^[1,2,3]。本研究は、電極/固体電解質界面の界面現象を明らかとする前段階として、Al/Pt/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/Pt を用い、硬 X 線光電子分光測定にて、アースと電極の接続方法の違いにより生じる HAXPES スペクトルの電圧依存性を評価した。この実験により、HAXPES 測定に適する電気化学測定機構の構築を目指した。

実験：

Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 基板の両面に、スパッタ法にて Pt、Al/Pt を製膜し、HAXPES 測定用の試料 Al/Pt/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/Pt を作製した。HAXPES 測定は SPring-8 の共用ビームライン BL46XU で

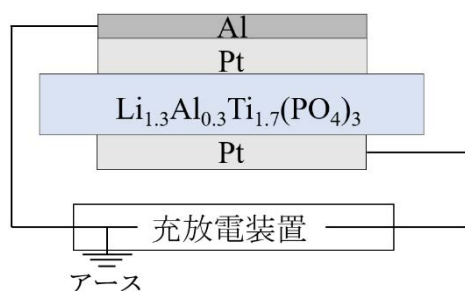


図 1 (a). アースと Al/Pt 電極側を接続した Pt/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/Pt/Al の概要図。

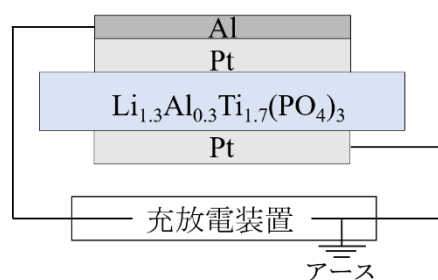


図 1 (b). アースと Pt 電極側を接続した Al/Pt/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/Pt/Al の概要図。

行った。測定試料は大気中で試料ホルダーに設置し装置へ導入した。測定試料の Al/Pt 電極、Pt 電極から伸ばした配線と Bio-Logic 社製電気化学測定システム SP-150 に繋ぐことで電気化学測定機構を構築した。この時、回路のアースと電極の接続方法を 2 パターン用意した。構築した電気化学測定機構の概要図を図 1(a)、(b)に示す。図 1 (a)では Al/Pt 電極側とアースを接続し、Al/Pt を作用極、Pt を対極とし電圧を印加した。図 1 (b)では Pt 電極側とアースを接続し、Pt を作用極、Al/Pt を対極とし電圧を印加した。印加した電圧は 0 V → +1.0 V → -1.0 V と変化させた。HAXPES 測定は、作用極、対極となるそれぞれの Al 1s および Pt 4f のスペクトルを測定した。硬 X 線を試料に照射した際に検出される光電子の運動エネルギーは VG シエンタ製電子アナライザー R4000 にて検出し、光電子検出角度は 80°、測定温度は室温、真空下で測定を行った。補正には標準試料である Au のフェルミエッジを用いた。

結果および考察：

図 2(a)、(b)に Al/Pt 電極側をアースに接続し、Al/Pt を作用極、Pt を対極とした際の Al 1s および Pt 4f のスペクトル電圧依存性を示す。アースと Al/Pt 電極が繋がっているため Al 1s のスペクトルは印加電圧による変化が観察されなかった。一方、アースと接続していない Pt 電極の Pt 4f のスペクトルは+1.0 V の印加電圧で低エネルギー側へ 1.0 eV シフトし、-1.0 V の印加電圧で高エネルギー側へ 1.0 eV シフトした。図 3(a)、(b)に Pt 電極側をアースに接続し、Pt を作用極、Al/Pt を対極とした際の Al 1s および Pt 4f のスペクトル電圧依存性を示す。先ほどの結果と同様に、アースに接続された Pt 電極の Pt 4f のスペクトルは印加電圧による変化が観測されなかった。一方、アースと接続していない Al/Pt 電極の Al 1s のスペクトルは+1.0 V の印加電圧により低エネルギー側へ 1.0 eV シフトし、-1.0 V の印加電圧で高エネルギー側へシフトすることが明らかとなった。以上の結果から、アースと電極間の接続方法により測定元素の HAXPES スペクトルの電圧依存性に違いが生じること、アースに接続していない電極元素の HAXPES 測定結果では印加電圧が大きいほど低エネルギー側にピークがシフトすることが明らかとなった。

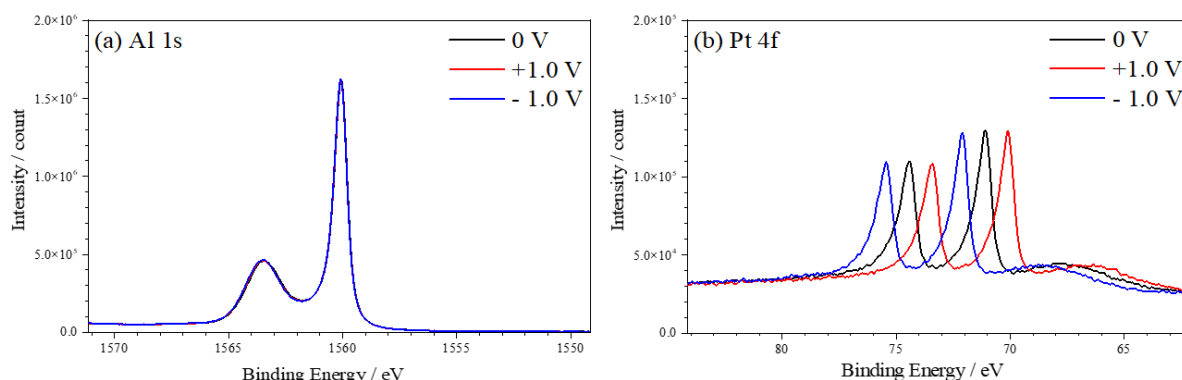


図 2. アースと Al/Pt 電極を接続した Pt/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/Pt/Al の HAXPES 測定結果 (a)Al 1s および (b) Pt 4f スペクトルの電圧依存性.

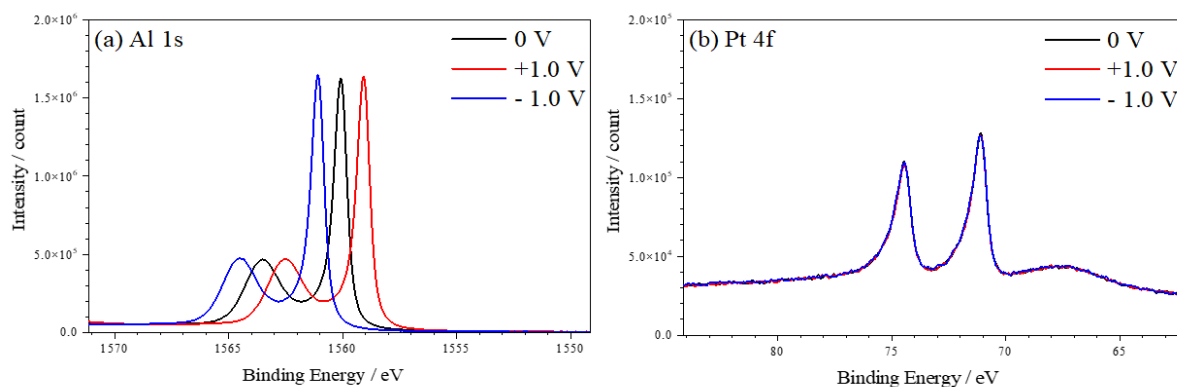


図 3. アースと Pt 電極を接続した Al/Pt/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/Pt の HAXPES 測定結果 (a)Al 1s および (b) Pt 4f スペクトルの電圧依存性.

今後の課題：

本研究では、電圧印加 HAXPES 測定を行うためにアースと電極の接続方法を検討し、アースと電極間の接続方法により測定元素の HAXPES スペクトルの電圧依存性に違いが生じること、アースに接続していない電極元素の HAXPES 測定結果では印加電圧が大きいほど低エネルギー側にピークがシフトすることが明らかとなった。この結果を踏まえ、全固体電池を用いた電圧印加 HAXPES 測定、界面現象の解明を目指す。

参考文献：

- [1] 山本 貴之 他、平成 30 年度 一般課題(産業分野)実施報告書(2018B), 2018B1608.
- [2] 山本 貴之 他、令和元年度 一般課題(産業分野)実施報告書 (2019A), 2019A1756.
- [3] 山本 貴之 他、令和元年度 一般課題(産業分野)実施報告書 (2019B), 2019B1869.