

全固体電池の正極材料固体電解質界面近傍で生じる元素分布の解明 Analysis of Interface Phenomena between Cathode Material and Solid Electrolyte during Charging and Discharging of All-solid-state Batteries

石垣 範和^a, 鈴木 康広^a, 吉川 慶佑^a, 白石 遼^a, 山本 智士^a, 野島 悠^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 Yamamoto^a,
Yuki Nojima^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

BL46XUにて酸化物全固体電池の電圧印加、深さ分解硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を行う前段階として、電圧印加硬 X 線光電子分光測定の測定方法、測定条件の検討を行った。基板ホルダーに設置した Al/Fe₂(MoO₄)₃/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/LiCoO₂/Al を装置に搬入し、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、Al 1s、Co 2p_{2/3} の HAXPES スペクトルの電圧印加依存性を評価した。その結果、アースに接続した Al 1s の HAXPES スペクトルは電圧に依存しシフトしないこと、Co 2p_{2/3} の HAXPES スペクトルは、電圧に依存し、Co の酸化還元反応に起因した低エネルギー側へのピークシフトを観察した。

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：

IOT や腕時計型端末のような小型機器、電気自動車や災害用非常用電源といった大型機器の活用に伴い、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、全固体リチウム二次電池は固体同士が接触する電極/固体電解質界面で高抵抗な副反応層や空間電荷相が形成されることに起因して電極特性が低下すると考えられている。電極/固体電解質界面で生じる界面現象を理解し、界面の高抵抗化の原理を明らかに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[1-4]。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、酸化物全固体リチウム二次電池 Al / Fe₂(MoO₄)₃ / Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ / LiCoO₂ / Al を用い、光電子検出角度を固定した硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定にて、LiCoO₂ 薄膜の HAXPES スペクトルの電圧依存性を評価した。

実験：

Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 基板の両面に、パルスレーザーでポジション法にて LiCoO₂ 薄膜、Fe₂(MoO₄)₃ 薄膜を成膜し、各々の薄膜上に集電体としてス Al 薄膜をスパッタ法にて積層させ、HAXPES 測定用の試料 Al / Fe₂(MoO₄)₃ / Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ / LiCoO₂ / Al を作製した。HAXPES 測定は BL46XU で行った。測定試料は BL46XU ビームライン用に作製した試料ホルダーを用い、大気に開放せず Ar 雰囲気下にて装置へ搬入した。電気化学測定機構は、測定試料の Al/LiCoO₂ 電極、Al / Fe₂(MoO₄)₃ 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 に繋ぎ構築した。構築した電気化学測定機構の概要図を図 1 に示す。Al / LiCoO₂ 電極側とアースを接続し、Al / LiCoO₂ を作用極、Al / Fe₂(MoO₄)₃ を対極とし、電圧を印加した。印加した電圧は 0 V → +1.2 V → +0 V と変化させた。HAXPES 測定は、Al / LiCoO₂ 作用極側から X 線を入射し、Al 1s と Co 2p_{3/2} 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 シェ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。

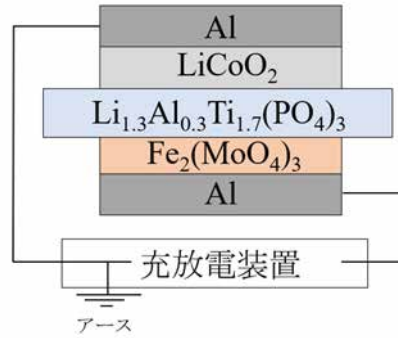


図 1. アースと Al/LiCoO₂ 電極側を接続した Al / Fe₂(MoO₄)₃ / Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ / LiCoO₂ / Al 全固体リチウムイオン電池の電気化学測定機構の概要図.

結果および考察：

図 2(a), (b)に Al 1s および Co 2p_{3/2} の HAXPES スペクトルの電圧依存性を示す。アースと Al / LiCoO₂ 電極を接続しているため Al 薄膜に由来する Al 1s のスペクトルは印加電圧によるピークシフトは観察されなかった。これに対し、LiCoO₂ 薄膜に由来する Co 2p_{3/2} のスペクトルは、+1.2 V の充電反応により低エネルギー側にシフトし、放電により高エネルギー側へシフトした。このピークシフトは Reference と同じ傾向を示した[5]。以上の結果から、BL46XU にて、大気非暴露における酸化物全固体リチウム電池の電圧印加その場 HAXPES 測定を行うことに成功した。

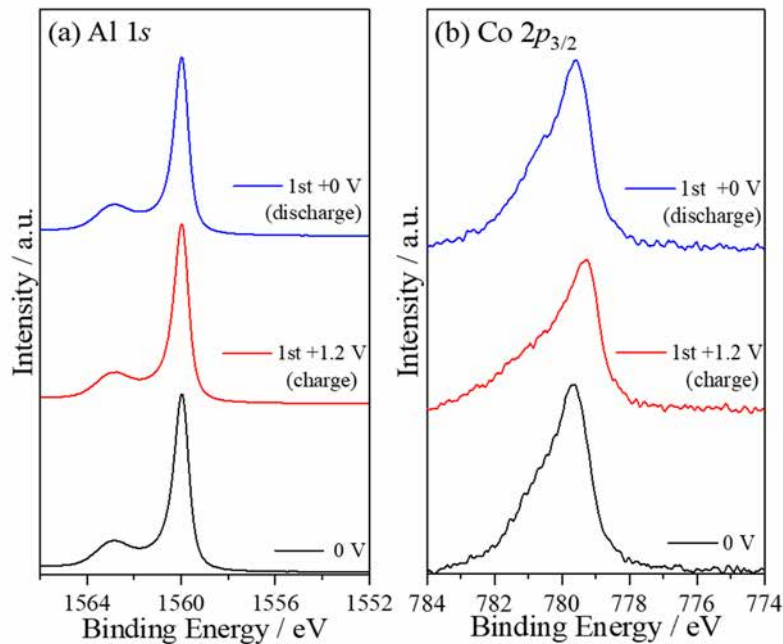


図 2. 光電子検出角度 80°における Al / Fe₂(MoO₄)₃ / Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ / LiCoO₂ / Al 全固体リチウムイオン電池の HAXPES 測定結果 (a)Al 1s および (b) Co 2p_{3/2} スペクトルの電圧依存性.

今後の課題：

本研究は、BL46XU にて光電子検出角度を 80°に固定した際の電圧印加 HAXPES 測定を試み、集電体 Al 薄膜由来の Al 1s および正極薄膜 LiCoO₂ 由来の Co 2p_{3/2} のスペクトルの電圧依存性を評

価し、大気非暴露における酸化物全固体リチウム電池の電圧印加その場 HAXPES 測定を行うことに成功した。

今回の測定により明らかとなった課題は、正極活物質/固体電解質界面の正極活物質、界面、固体電解質を構成する元素の電子状態を計測するのに適切な TOA を定めることであった。この課題解消を行い、深さ分解電圧印加 HAXPES 測定による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 一般課題産業利用課題報告書(2018B), 2018B1608.
- [2] 山本 貴之 他、平成 31 年度 一般課題産業利用課題報告書(2019A), 2019A1756.
- [3] 山本 貴之 他、平成 31 年度 一般課題産業利用課題報告書(2019B), 2019B1869.
- [4] 石垣 範和 他、令和 3 年度 一般課題産業利用課題報告書(2021A), 2021A1651.
- [5] K.Hisao *et al.*, *Electrochem. Commun.* **118** (2020) 106790.