

電圧印加その場硬 X 線光電子分光測定による
全固体ナトリウム電池中の電極／固体電解質界面の状態分析
Analysis on Electrode/Solid Electrolyte Interface
in All-Solid-State Sodium Battery
by Voltage-Applied *In-Situ* Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy

山本 貴之^a, 鈴木 康広^a, 三ツ口 直宏^a, 安野 聡^b, 入山 恭寿^a
Takayuki Yamamoto^a, Yasuhiro Suzuki^a, Naohiro Mitsukuchi^a,
Satoshi Yasuno^b, Yasutoshi Iriyama^a

^a名古屋大学、^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNagoya University, ^bJASRI

全固体ナトリウム二次電池における電極／固体電解質界面で起こる界面現象を解明するために、電圧印加その場硬 X 線光電子分光により Au/Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NZSP) 界面の状態分析を行った。P 1s 及び Na 1s スペクトルの電圧依存性から、電圧印加時には Au/NZSP 界面で Na 濃度が減少することが示唆された。

キーワード： 全固体ナトリウム二次電池、界面、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

2019 年のノーベル化学賞がリチウムイオン二次電池の開発に貢献した 3 名の研究者に贈られたことは記憶に新しい。リチウムイオン二次電池が商品化されてから約 30 年、ノートパソコンや携帯電話などのモバイル機器に適したリチウムイオン二次電池がなければ、現在の高度情報化社会は実現されなかったと言っても過言ではない。さらに、資源枯渇、環境負荷の観点から、現在主流のガソリン車からハイブリッド車やプラグインハイブリッド車、そして最終的には電気自動車へ移行する流れが世界的に起こっており、電池の高性能化には今後ますますの需要が高まってくると予想される。電池の大型化に伴って、安全性の向上は不可欠な要素である。現在広く普及しているリチウムイオン二次電池では有機系の電解液が用いられており、液漏れや発火といった問題が取りざたされている。このような安全性の課題を解決するために、有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体リチウム二次電池が精力的に研究されている。一方、リチウムはレアメタルであり、市場の拡大に伴って原料枯渇、価格高騰が懸念される。そこで、資源が豊富なナトリウムを用いた全固体ナトリウム二次電池は、ポストリチウム電池と呼ばれる次世代電池として研究されている。全固体ナトリウム二次電池では固体同士が接合する電極／電解質界面での抵抗が大きく、電池性能が低下することが課題の一つにあげられる。つまり、電極／固体電解質界面で生じる界面現象を明らかにし、界面抵抗を低減する手法を確立することで、全固体ナトリウム二次電池の実用化に大きく貢献することができる。

本研究の準備段階として、典型的な固体電解質である Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NZSP) を合成し、あいちシンクロトロン光センターの BL5S2 ビームラインにおいて粉末 X 線回折 (PXRD) 測定を実施し、結晶構造解析を行った。本研究では、合成した NZSP を用いて、SPring-8 BL46XU ビームラインにおいて電圧印加その場硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を実施し、電極／NZSP 界面で生じる界面現象を明らかにすることを目的とした。

実験：

Na₃PO₄ · 12H₂O、ZrO₂、SiO₂ 粉末を混合し、仮焼成、本焼成を行うことで NZSP を合成した。合成した試料はソーダガラスキャピラリー (φ0.5 mm) に封入した。PXRD 測定はあいちシンクロトロン光センター BL5S2 ビームラインで行い、入射光には波長 1.033 Å のシンクロトロン光、検出器には二

次元半導体検出器 PILATUS 100K 4 連装を用い、測定は室温で行った。

NZSP 焼結ペレットの上下面に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて Au 電極を成膜し、HAXPES 測定用の試料を作製した。HAXPES 測定は SPring-8 の共用ビームライン BL46XU で行った。測定の概要図を図 1 に示す。測定試料を大気中で試料ホルダーに設置し、上下面の Au 電極から伸ばした配線を Bio-Logic 社製電気化学測定システム SP-150 につなぐことで電気化学測定機構を構築した。所定の電圧で 30 分間保持したのち、標準試料である Au のフェルミエッジでエネルギー補正した 7939.03 eV の硬 X 線を測定試料に照射し、脱出してくる光電子の運動エネルギーを VG シェンタ製電子アナライザー R4000 により検出することで、電圧印加その場 HAXPES 測定を行った。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。

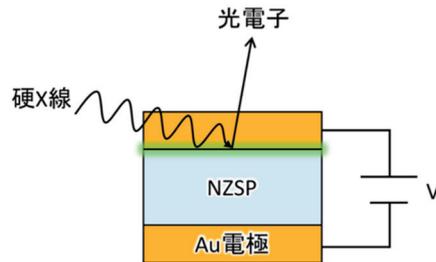


図 1. 電圧印加その場 HAXPES 測定の概要図

結果および考察：

合成した試料に対して行った PXRD 測定の結果を図 2 に示す。Rietveld 解析の結果、主相は空間群 $C2/c$ で帰属される NZSP であり、5 wt% 程度の ZrO_2 が残存していることがわかった。また、別途測定した交流インピーダンス測定の結果から、25°C におけるイオン伝導率は $2.6 \times 10^{-4} S/cm$ と見積もられ、先行研究[1]と同程度の値を示した。以上の結果から、合成した NZSP は高純度であり、HAXPES 測定に足る試料であると考えられる。

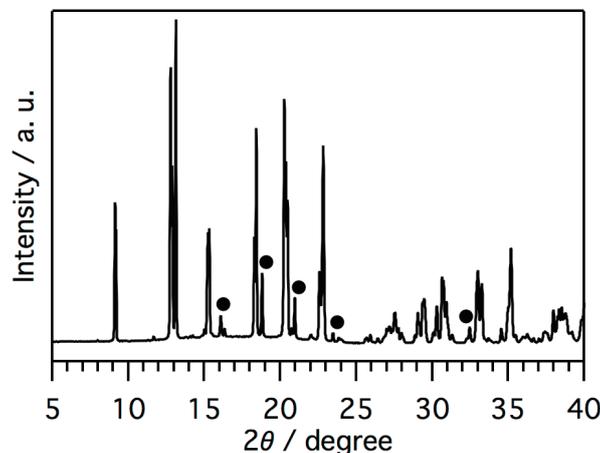


図 2. あいちシンクロトロン光センター-BL5S2 で測定した NZSP の粉末 X 線回折図形 ($\lambda = 1.033 \text{ \AA}$)、図中●は ZrO_2 由来の回折線

電圧を 0 V \rightarrow +1V \rightarrow +2 V と変化させた時の P 1s および Na 1s HAXPES スペクトルの変化を図 3(a)および図 3(b)に示す。これらのスペクトルから界面における Na 濃度の変化を調べるために、以下の計算を行った。まず、各電圧における P 1s および Na 1s スペクトルのピーク面積強度 $S(P 1s)$ および $S(Na 1s)$ を計算し、その比率 $S(Na 1s)/S(P 1s)$ を算出した。次に、各電圧における $S(Na 1s)/S(P 1s)$ を 0 V における $S(Na 1s)/S(P 1s)$ で規格化することで、初期状態に対する Na 濃度の相対変化を電圧に対してプロットした (図 3(c))。その結果、+2V の電圧を印加することで界面の Na 濃度が 10%程度減少することが示唆された。

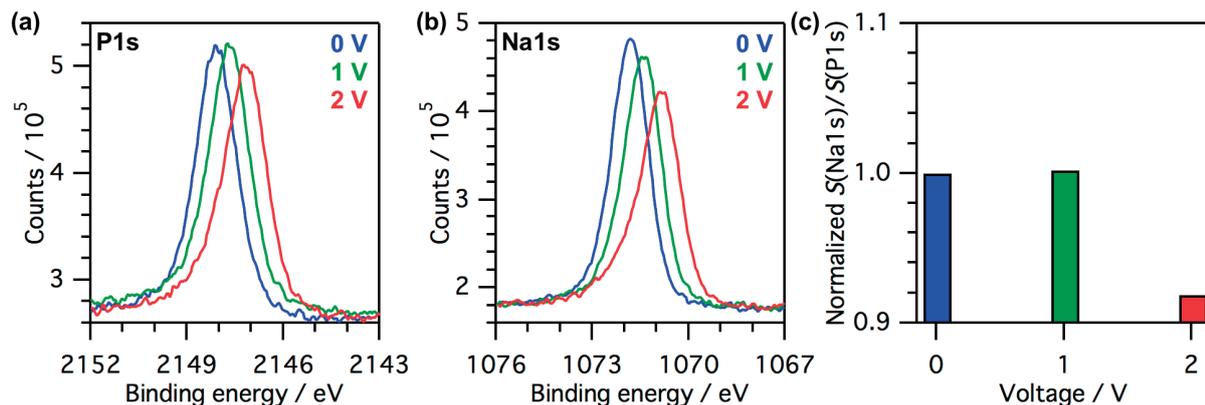


図3。 SPring-8 BL46XU で測定した電圧印加その場 HAXPES 測定結果, (a) P 1s および(b) Na 1s スペクトルの電圧依存性, (c)Na 1s スペクトルと P 1s スペクトルのピーク面積強度比 (0 V の値で規格化)

今後の課題 :

本研究では、電圧印加その場 HAXPES 測定により Au/NZSP 界面の化学状態の分析を行い、電圧印加時には界面で Na 濃度が減少することが示唆された。このような化学状態変化は結晶構造の変化を伴う可能性が考えられる。そこで今後は SPring-8 やあいちシンクロトロン光センターといったシンクロトロン光施設を用いて、電圧印加その場斜入射 X 線回折測定により Au/NZSP 界面の結晶構造の変化を調べ、化学状態、結晶構造の観点から界面現象の解明を目指す。

参考文献 :

[1] S. Narayanan *et al.*, *Solid State Ionics*, **331**, 22 (2019).