

電極／固体電解質界面の解明 Analysis of Electrode/Solid Electrolyte Interface

入山 恭寿
Yasutoshi Iriyama

名古屋大学工学研究科 材料デザイン工学専攻
Dept. Materials Design Innovation Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.

全固体電池の電極／固体電解質界面の詳細を明らかにすることは、電池の高性能化に向けた材料・プロセス開発を進める上で重要な課題である。本研究では Li-doped $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ /LATP/プローブ元素 (Pt 分散) /固体電解質層 (アモルファス Li-Nb-O) /集電膜 (Al) のモデル界面を構築し、プローブ元素のシフトから固体電解質層内部で生じる電位分布に関する知見を得ることを目標に実験を行った。

キーワード： 全固体電池、電圧印加 HAXPES 計測

背景と研究目的：

酸化物固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は安全性と高エネルギー密度を両立できる次世代電池として期待されている。この電池の高性能化に向けた材料・プロセス開発には、電極／固体電解質界面で起こる現象を詳細に明らかにすることが重要である。本研究ではモデルとなる全固体電池を作製し、充電・放電過程にある電極／固体電解質の様相を硬 X 線光電子分光測定 (HAXPES) を用いて計測し、界面現象の変化を解明する研究を行っている。

2021A 期では、電圧印加した状態で HAXPES 測定を行い、特に計測電極側へのアースの接続方法と HAXPES スペクトルのピーク位置の相関を調べた。その結果、アースの接続方法により測定元素のスペクトルが印加した電圧に依存して系統的に変化する現象を見出し、これをもとに深さ分解 HAXPES の電気化学測定法を構築した[1]。

2021B 期では、上記で構築した電気化学測定法を用い、モデルとなる全固体電池の電圧印加時の HAXPES スペクトルの電圧印加依存性を評価した。 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (FMO)/LATP/LiCoO₂(LCO)からなるモデル全固体電池を作製し、装置内で典型的な電気化学的挙動が得られることを明らかにした。また、充放電時に LiCoO₂側の HAXPES 測定を行い、Co 2p_{3/2}のスペクトル形状が充電電位と共に変化する様相を捉えた[2]。

今回の申請では、2021 年の測定実績を活用し、Li-doped FMO/LATP/プローブ元素 (Pt 分散) /固体電解質層 (アモルファス Li-Nb-O) /集電膜 (Al) のハーフセルを作製し、電圧を印加した際のプローブ元素のピークシフトから集電体/Li-Nb-O/LATP の領域で生じる電位分布の計測を試みた。

実験 (試料)

図 1 に計測に用いたハーフセルの概要図を示す。ベースとなる固体電解質シートには Li-Al-Ti-P-O からなる Li⁺伝導性の結晶化ガラス電解質シート (OHARA 社製：厚み 150 μm) を用いた。このシートの片面に FMO 電極を PLD 法を用いて成膜し、その後 Li をドーピングした。Li ドープした FMO は Li/Li⁺に対して 3V で作動する対極・参照極として機能する[3]。FMO を成膜した側と反対側に RF マグネトロンスパッタ法を用いて Pt を成膜した。Pt

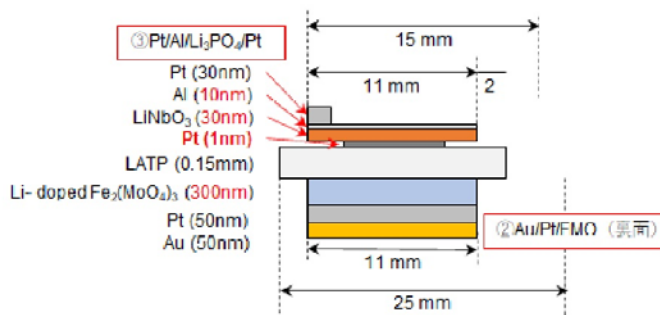


図 1 測定に用いたハーフセルの模式図

は 1 nm 程度の厚み狙いで成膜しているが、実際には Pt 微粒子の状態 で LATP 上に分散していると考えられる。この分散状態の詳細は現在解析を進めている。Pt 上に PLD 法を用いて非晶質の Li-Nb-O 薄膜 (a-LNbO) を 30 nm 程度の厚みで作製した。汎用の XPS を用いて a-LNbO 上の XPS 測定を行った結果、Pt 3d からのスペクトルは観測されなかった。従って、Pt 膜上に a-LNbO がピンホールなく成膜されていると考えられる。a-LNbO の上に RF マグネトロンスパッタ法を用いて Al 膜を 10 nm 程度の厚みで成膜し、更に電圧印加ホルダーとの集電を良好にとるために Al 膜の端に Pt 膜を RF でマグネトロンスパッタ法を用いて 30 nm 程度の厚みで成膜した。

実験 (実験条件)

測定は BL46XU で行った。名大で作製した上記のハーフセルを大気非暴露で SPring-8 に設置されているグローブボックス(GB)中に運搬した。その後、GB 中で電圧印加ホルダーにハーフセルをセットした。その後、大気非暴露で HAXPES 装置に導入した。

計測においてはハーフセルの Al 集電膜側を電気化学測定装置 (BioLogic 社製 : SP-200) の作用極に接続した[1,2]。作用極の電位を 0 V→1.0 V→0 V→1.5 V→0 V→2.0 V→2.5 V→0 V と順次変えて計測した。2.0 V と 2.5 V の計測においては保持時間を 30 分と 6h の二種類で行い、その他は何れも 30 分間電位を保持した後に計測した。

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 にて検出した。TOA は 80°、測定は室温で行った。補正には標準試料である Au のフェルミエッジを用いた。また、計測は中和銃を使用せずに行った。

結果および考察 :

ハーフセルを HAXPES 装置内に設置した後、開回路電位測定と交流インピーダンス測定を行い、セルが良好に作動することを確認した。

図 2(a)に Al 1s の電位依存性を示す。Al 1s には、Al 金属に由来する低結合エネルギー側のピークと 表界面で一部酸化していることに起因する高結合エネルギー側のピークが認められた。図 1 に示すように、計測した電位範囲において Al 1s のピーク位置は変化せず、ピーク強度比の変化も認められなかった。

図 2(b)に a-LNbO/LATP に存在する Pt から検出された Pt 3d スペクトルの電圧依存性を示す。Pt 3d のピーク位置も Al 1s と同様に電圧印加に伴うピーク位置の変化が認められなかった。このことから、a-LNbO 膜内部では本実験条件の電圧を印加した際に電位勾配がほぼ存在しない状態に変質している可能性が考えられる。

今後の課題 :

a-LNbO 膜内部に電位勾配が存在しない理由として、a-LNbO 膜内部の Li 濃度が電位に応じて変化し、a-LNbO が変質している可能性がある。しかし、2021 年の検討から本試料においては Li 1s からの信号が十分得られず、Li 濃度が低いこと (光イオン化断面積が小さいことも含め)、Li 1s 近傍に Nb 4d の強いスペクトルが現れることが要因と考えられ、この対策を講じる必要がある。

参考文献 :

- [1] 石垣範和 他、SPring-8 利用課題実験報告書 (2021) 2021A1651.
- [2] 石垣範和 他、SPring-8 利用課題実験報告書 (2021) 2021B1714.
- [3] Y. Kee, Y. Iriyama *et al.*, *Electrochem. Comm.* **130** (2021) 107108.

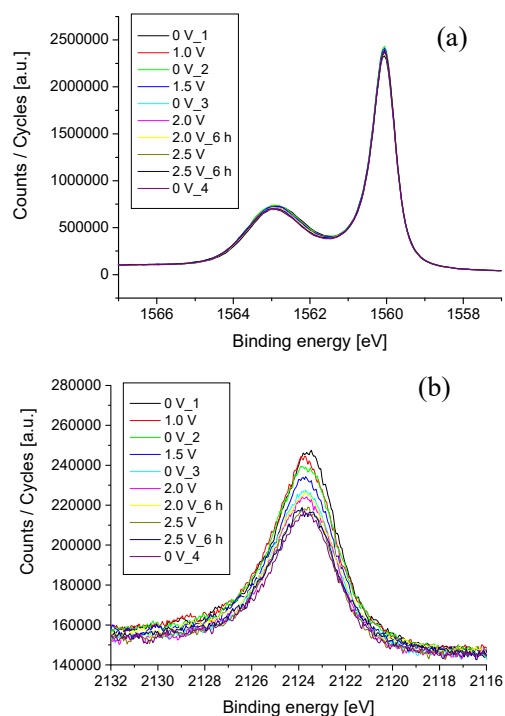


図 2 (a)Al 1s (b) Pt 3d スペクトルの電圧依存性. 表示電圧は Li-doped FMO に対する電位であり、Li⁺/Li 換算の場合は +3.0V を加えた値となる。