

硬 X 線光電子分光測定による  
電極／酸化物質固体電解質界面の状態分析  
Analysis on Interfaces between Electrode and Oxide-Based  
Solid Electrolyte by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

山本 貴之<sup>a</sup>, 大西 純慈<sup>a</sup>, 安野 聡<sup>b</sup>, 藤井 泰久<sup>c</sup>, 入山 恭寿<sup>a</sup>  
Takayuki Yamamoto<sup>a</sup>, Junji Ohnishi<sup>a</sup>, Satoshi Yasuno<sup>b</sup>, Yasuhisa Hujii<sup>c</sup>, Yasutoshi Iriyama<sup>a</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>(株)KRI  
<sup>a</sup>Nagoya University, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>KRI Inc.

全固体リチ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、硬 X 線光電子分光により電極／固体電解質界面の状態分析を行った。Au/LiPON 界面では LiPON 由来の P1s スペクトルのエネルギーシフトが観測され、一方 Au/LPO 界面ではエネルギーシフトは見られなかった。これらの結果より、Au/LiPON 界面では空間電荷層が形成されるために界面抵抗が大きくなるが、Au/LPO 界面では空間電荷層の形成が抑制されるために界面抵抗が小さくなることが示唆された。

キーワード： 全固体リチウム二次電池, 界面, 硬 X 線光電子分光

#### 背景と研究目的：

ノートパソコンやスマートフォンなどのポータブルデバイスは今や当たり前のように我々の身の回りに存在し、さらに近年では腕時計型端末やメガネ型端末のような身につけるものにもコンピュータが内蔵されるようになってきていることから、その動力源となる電池の性能や安全性に注目が集まっている。さらに近い将来には電気自動車の本格普及も迫ってきており、電池の大型化に伴って電池の安全性の向上は特に重要な課題である。現在広く普及しているリチウムイオン電池には可燃性の有機電解液が使用されているため、液漏れや発火といった安全性の問題が指摘されている。リチウムイオン電池に代わる革新電池の一つとして、電解液の代わりに固体の電解質を用いた全固体リチウム二次電池を開発することでこれらの問題を本質的に解決できると考えられる。しかし全固体リチウム二次電池では固体同士が接触する電極／固体電解質界面での界面抵抗が大きく、電池特性が低下する問題を抱えている。界面近傍では電極、固体電解質中の化学ポテンシャル差に起因してリチウムイオン濃度が変化することで空間電荷層が形成され、界面抵抗が大きくなる要因となっている。最近我々は、典型的な固体電解質であるリン酸リチウムオキシナイトライド(LiPON)と電極の間の大きな界面抵抗が、LiPON と電極の間にリン酸リチウムを母物質とするアモルファス固体電解質(LPO)を導入することで低減されることを見出した[1]。しかしそのメカニズムは十分に解明されておらず、今後の材料設計の指針を示すためには、電極／電解質界面で起こる現象を理解する必要がある。そこで本研究では、電極と固体電解質からなる薄膜試料に対して硬 X 線光電子分光(HAXPES)を行い、電極／固体電解質界面で生じる界面現象の理解を深めることを目的とした。

#### 実験：

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{P}_3\text{O}_{12}$  固体電解質シート(LATP, 厚さ 150  $\mu\text{m}$ , オハラ社製)の上にパルスレーザーデポジション(PLD)法により LPO 薄膜を成膜し、測定試料の一つとした。Au 電極の有無による界面状態の変化を観測するために、LPO 薄膜の上に PLD 法により Au 薄膜を成膜し、Au/LPO 薄膜試料を作製した。HAXPES 測定では上面にある Au 側から硬 X 線を照射するため、界面の情報を得るために、光電子の脱出深度を考慮して Au 薄膜の厚さを 10 nm 程度に制御した。また、比較対象として LATP 上に高周波マグネトロンスパッタリング法により LiPON 薄膜を成膜した試料、およびその上に PLD 法により Au 薄膜を成膜した Au/LiPON 薄膜試料を作製した。

HAXPES 測定は SPring-8 の共用ビームライン BL46XU で行った。試料は大気暴露を防ぐために

アルゴンガスで満たされたグローブボックス中でサンプルホルダーに取り付け、トランスファーベッセルを用いてサンプルチャンバーに導入した。測定には標準試料である Au のフェルミエッジでエネルギー補正した 7939.12 eV の硬 X 線を試料に照射し、脱出してくる光電子の運動エネルギーを VG シエンタ製電子アナライザー R4000 により検出した。光電子検出角度は 80°、測定温度は室温、真空中で測定を行った。

### 結果および考察：

図 1 に各試料の P1s スペクトルを示す。Au をつけていない LiPON 薄膜試料では 2147 eV 付近に観測されたピークが、Au 薄膜を成膜した Au/LiPON 薄膜試料では約 1 eV 高エネルギー側にシフトした。これは Au と LiPON の間で電子が移動したことを示唆しており、それに伴って Au/LiPON 界面ではリチウムイオン濃度が増加し、空間電荷層が形成されていると考えることができる。一方、LPO では Au 薄膜の有無にかかわらず 2147 eV 付近にピークが観測され、エネルギーシフトは見られなかった。このことから LPO では Au との間で電子の移動はなく、空間電荷層は形成されないと考えられる。我々の先行研究によると、電極/LiPON 界面での界面抵抗は大きい、電極/LPO 界面での界面抵抗は小さい。これらの結果を踏まえると、電極と電解質の間での電子の移動の有無が空間電荷層の形成の有無、ひいては界面抵抗の大小に関係しているものと示唆された。

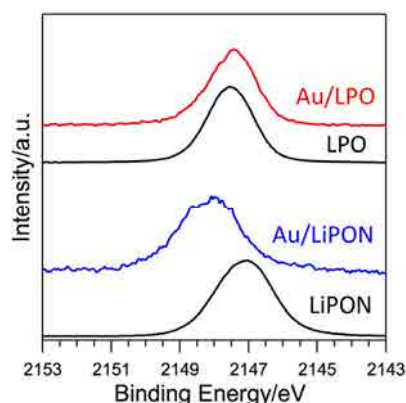


図 1. 固体電解質薄膜、および Au/固体電解質薄膜の P1s スペクトル。

### 今後の課題：

今回の実験では Au 薄膜の有無による界面の状態変化を捉えることに成功した。界面現象をより深く理解するためには、電圧を印加した際の界面状態の変化を測定することが強力な手法になると考えられる。SPring-8 BL46XU ビームラインでは電圧印加しながらのその場 HAXPES 測定を行う環境が整っており、引き続き検討を行っていく予定である。

### 参考文献：

[1] W. C. West, Y. Iriyama *et al.*, *J. Power Sources* **312**, 116(2016).