



全固体電池の XAFS 解析

伊藤 孝憲, 苑 秋一
株式会社 日産アーク

キーワード：全固体電池, リチウムイオン電池, 軟 X 線 XAFS

1. 測定実施日

2021 年 10 月 13 日	BL1N2	(2 シフト)
2021 年 11 月 25 日	BL1N2	(2 シフト)
2021 年 1 月 13 日	BL1N2	(1 シフト)
2021 年 1 月 14 日	BL1N2	(2 シフト)
2021 年 1 月 18 日	BL6N1	(1 シフト)

2. 概要

最近、全固体電池(ASSB)は、リチウムイオン電池(LIB)と比べ、次世代電池として安全性と高容量により注目されている。特に Li イオン伝導度が高い硫黄系の固体電解質(SSE)を用いた ASSB の開発に注力されている。しかし、SSE 利用には様々な課題が残っている。特に容量劣化に深く関係している正極材料(CAM)と SSE の界面の界面構造、電子状態を理解することは ASSB 開発に不可欠となる。本課題では、初期とサイクル充放電後の ASSB を非暴露で解体し、CAM 中の Ni、Co、Mn、SSE 中の S、コート中の Nb の軟 X 線吸収測定(S-XAFS)を測定し、各元素の電子状態を議論した。サイクル後、CAM では Ni の価数が上昇し、Mn の価数が低下、SEE では S の変化が確認できた。コート材の Nb に関しては形態の変化が推定された。今後、これらの電子状態変化の詳細な解析、解釈を実施する予定である。

3. 背景と研究目的

ASSB は、次世代電池として安全性と高容量により注目されている。特に硫化物の開発により SSE のイオン伝導度が大幅に改善された。しかし、SSE において電気化学的及び熱的な安定性、また SSE の酸化等様々な課題がある。特に CAM と接触する SSE の反応防止のため、CAM へのコーティングが有効であることが知られている [1]。更に良いコーティング材料をスクリーニングするために多くの研究がなされてきたが、CAM の表面反応における反応メカニズムが理解されていないため困難な状況である[2]。コーティングにおける 2 つの界面 (CAM/コーティング、及びコーティング/SSE) での界面構造及び各元素の電子状態等を理解することは、今後の ASSB、特に CAM のコーティングを開発するためには重要であり、不可欠である[3]。

SSE は基本的に軽元素であり、従来の高エネルギー X 線吸収測定 (H-XAFS) 利用することは不可能である。そこで本課題では、S-XAFS を利用することで SSE の S の電子状態を議論する。また、CAM 中の Ni、Co、Mn の L 吸収端、コート材料内の Nb の M 吸収端を S-XAFS で測定することで H-XAFS より詳細な電子構造を議論することが可能となる。

本課題では ASSB のサイクル前後の CAM、SSE、コート材の構成元素の S-XAFS 測定を行い、各元素の電子構造の変化を議論し、容量低下との関係を議論する。

4. 実験内容

各材料として、正極材料に LiNbO₃ をコートした Li(Ni, Co, Mn)O₂ を正極材料、SSE は硫黄系、負極は Li 金属を用いた。正極材料は Al 箔に塗工し正極電極とした。ASSB は圧粉型セルを用いて作製した。充

放電条件は充放電圧：1.9V～3.7V、2 サイクル実施した。ASSB は大気に暴露すると状態が変化するので、解体から測定まで非暴露で実施した。充放電前後の ASSB をグローブボックス内で解体し、電極を取り出した。これらの電極を非暴露の状態ですトランスファーベッセルへ移し、あいしシンクロトロン光センターへ送付した。トランスファーベッセルを BL1N2、BL6N1 に設置し、真空チャンバー内に導入した。BL1N2 では、CAM 中の Ni (840~890 eV)、Co (770~810 eV)、Mn (620~680 eV) の L 吸収端、コート材料の Nb (370~390 eV) の M 吸収端、BL6N1 では S (2450~2500 eV) の K 吸収端を 30 分測定した。データの解析は XAFS 解析ソフトのパッケージである Demeter の Athena を用いた[4]。

5. 結果および考察

図 1 に CAM 中のサイクル前後の Ni XAFS スペクトル (L 吸収端) を示す。840~890 eV では L_2 、 L_3 吸収端の XAFS スペクトルが確認された。 L_3 の A/B 強度比より価数を議論することが可能である[5]。サイクル前後で基本的に Ni は 2 価に近い状態であることが分かる。また、A/B 強度比がサイクル品で小さくなることから、サイクルによって Ni の価数が高くなっていることが推測される。原因としては充電における Li が負極から戻ってこないことが考えられる。Co XAFS スペクトル (L 吸収端) に関しては、サイクル前後で XAFS スペクトルは全く変化せず、ほぼ 3 価であることが分かった。サイクルによって Co の電子状態は変化しないと推測される。Mn XAFS スペクトル (L 吸収端) はサイクル前後で 4 価に近いことが確認された。また、 L_3 吸収端の 2 つのピーク比からサイクル後は Ni と違い、Mn の価数が低下することが示唆された。原因に関しては今後調査を行う。Ni、Mn XAFS スペクトル (L 吸収端) に関してはサイクル後でピーク強度が低下することが確認できた。原因としては NiO_6 、 MnO_6 の対称性の低下、歪みの増加、アモルファス化などが考えられるが、第一原理計算や他の測定による検証が必要である。

図 2 にコート材中の Nb XAFS スペクトル (M 吸収端) を示す。350~390 eV の領域では M_3 と M_2 吸収端が確認された。コート材は少量でコート量も薄いため統計精度が低く、測定条件に関して検討の必要がある。それでも M_3 吸収端からほぼ 5 価であることが分かり、サイクル後は不明なピークが確認された。今後、このピークに関して定性を検討する。図 3

には SSE 中の S XAFS スペクトル (K 吸収端) を示す。サイクル前後で約 2467 eV 以外スペクトルは一致する。サイクル後に約 2467 eV のピークが確認できるが、このピークの起源については調査する必要がある。低エネルギー側に確認できることから S 単体である可能性がある。本課題で示すように、軟 X 線 XAFS を測定することによってサイクル前後での XAFS スペクトルの変化、つまり電子状態の変化を確認することができることが分かった。

6. 今後の課題

本課題で ASSB の構成元素の電子状態が変化することが分かったが、更に具体的にどのように変化して、容量劣化にどのように関係しているかを調査する必要がある。今後、第一原理計算や他の測定方法を相補的に使用して、電子状態と容量低下の関係を明確にし、容量低下の改善に軟 X 線 XAFS の情報を役立てる。

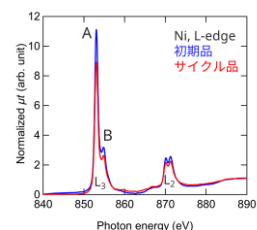


図 1 CAM 中の

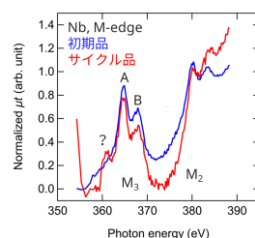


図 2 コート材中

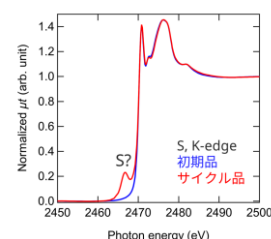


図 3 SEE 中の S

7. 参考文献

- [1] N. Ohta et al., *Electrochem. Comm.*, **9** (2007) 1486
- [2] T. Nakamura et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (2019) 19968
- [3] Raimund Koerver et al., *Adv. Energy Mater.*, (2019) 1900626
- [4] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**(2005), 537
- [5] F. Lin et al., *Energy Environ Sci.*, **7** (2014) 3077.

謝辞

本利用に関してあいちシンクロトロン光センター、コーディネータ、野崎様、永見様、BL1N2、杉山様、村瀬様、BL6N1、陰地様、柴田様には大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。