

全固体電池高容量化のための XPSを用いた全固体電池の固体・固体界面現象の解明

印田 靖¹、中尾 愛子²、作田 敦³、竹内 友成³
稲葉 雅之⁴、大園 洋史⁴、池田 孝⁴

1)(株)オハラ、2)理化学研究所、3)産業技術総合研究所
4)(株)コベルコ科研

 RIKEN

 AIST

背景・経緯

固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、安全性向上や充放電の長寿命化が期待できるため、次世代の大型二次電池として期待されている。しかし、高エネルギー密度を達成する上で種々の課題があり、その要因の一つが正極 - 電解質界面に大きな抵抗成分が生じやすいために起こる出力特性の制限である。その抵抗成分は何に起因するかを電気的特性とXPSおよびXAFS等の表面分析で評価した結果を比較する事により、主たる原因物質あるいは原因となる現象や化学状態変化を捉え、原子レベルでの材料設計の指針を得られると期待される。

本研究では、全固体電池のモデル系として市販の固体電解質であるオハラ製LICGC基板上に、高容量正極材料として注目されている $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)の薄膜を作成し、BL6N1のX線光電子分光法により、表面界面についてX線のエネルギーを変えて追跡した。Si基板上に堆積した4nmの SiO_2 膜の測定も同時に行い、励起エネルギーの違い及び角度分解測定で得られる情報についての検討を行った。

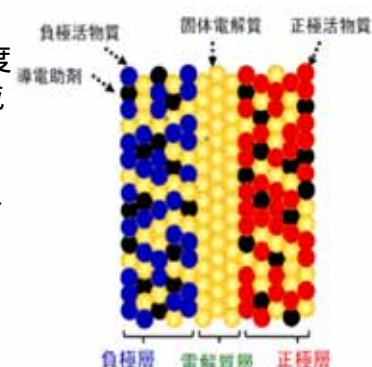
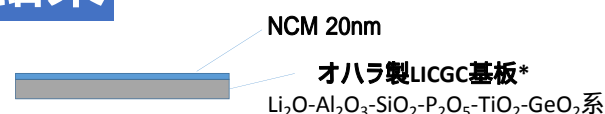
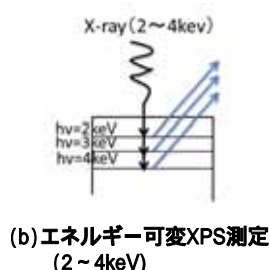


図1 全固体二次電池

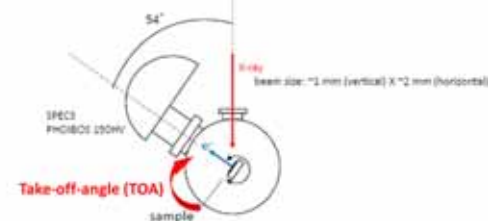
結果



(a) 全固体電池正極モデル系
図2 実験の模式図



(b) エネルギー可変XPS測定
(2~4keV)



(c) 角度分解XPS測定
(TOA: 15~90 deg)

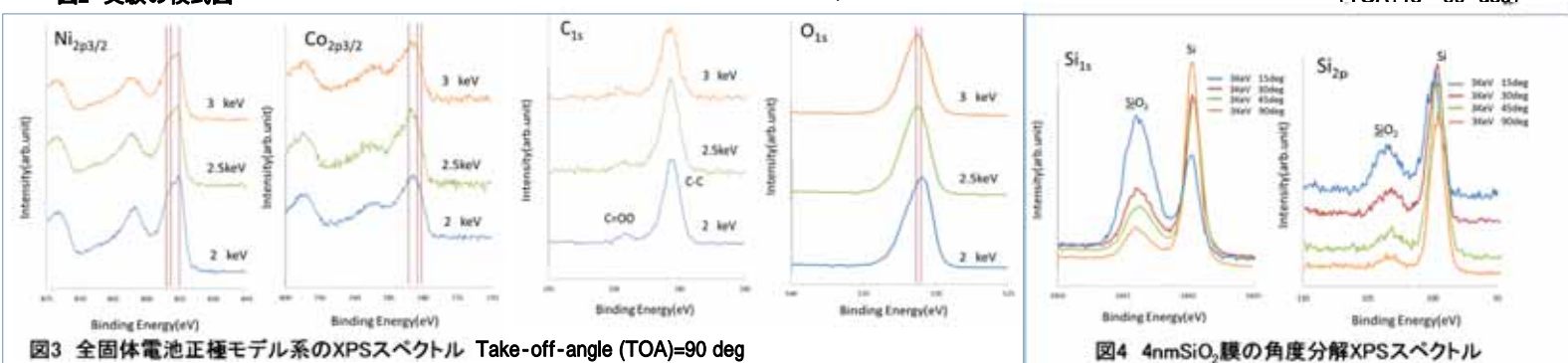


図3 全固体電池正極モデル系のXPSスペクトル Take-off-angle (TOA)=90 deg

図4 4nm SiO_2 膜の角度分解XPSスペクトル

図3に全固体二次電池モデル正極材料:オハラ製LICGC基板上にPLD法で作製したNCM薄膜のXPS測定の結果を示す。X線のエネルギーを変えることにより、表面(2 keV)とより固体電解質界面に近い(3 keV)情報が得られ、Cについては、表面で、炭酸由来のピーク強度が強ク観察された。Ni,Coに関しては、価数の違いに由来すると思われるピーク形状の違いが観察され、電池材料における非破壊評価の可能性が示唆された。一方で、X線のエネルギーが高くなるに従い、ピークがブロード化するもので、どこまで議論ができるかは今後の課題である。

角度分解測定は、3 keVと4 keVで行った。図4に3 keVでSi基板上に成膜した4nmの SiO_2 の角度分解測定の結果を示す。 SiO_2 /Siピーク比より同時測定ながら Si_{1s} と Si_{2p} の両方のピークでそれぞれ異なる深さの情報が得られていることがわかる。これより、HAXPESおよびラボXPSとの結果を繋ぐ測定手法としての位置づけが期待される。

*<http://www.ohara-inc.co.jp/jp/product/electronics/licgc.html>

期待される効果・社会的インパクト

全固体二次電池モデル正極材料の測定および、BL6N1のXPS測定におけるエネルギー可変及び角度分解測定の基礎的なデータの取得により、表面・界面解析における基礎的な知見が明らかとなり、これにより、全固体二次電池材料開発において正極 - 電解質界面の抵抗成分の解明につながると期待される。