

全固体電池高容量化のための 負極・固体電解質界面層解析手法の構築

○中尾 愛子¹、市丸 智²、印田 靖³、稲葉 雅之⁴、大園 洋史⁴、福田 一徳⁴
1)理化学研究所、2)NTT-AT,3)(株)オハラ、4)(株)コベルコ科研

背景・経緯

硫化物系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が、高エネルギー密度を達成する上で種々の課題があり、電池材料開発において、ブレークスルーが期待されている。我々は、ラボXPSを用いた表面構造の結果と電池特性との相関関係を見出しているが、XPSの情報は表面数nmに過ぎない。固体電解質と活物質の界面反応を抑制するために導入する界面SE層の厚さは20nmであり、さらに深い情報を得るためにX線の励起エネルギーが高くエネルギー可変(1.75~4KeV)のシンクロトロン放射光XPSを用いる解析が必要であり、それにより、固体電解質と負極の表面/界面構造また、電極SE層の導入効果について、詳細な解析が可能となる。一方、励起エネルギーを変えることにより、平均自由行程が変わり、分析深さの評価が困難である。よって、厚みの異なる標準試料を用意し、かつ、X線反射率測定でその厚みの校正を行い、情報の深さ精度の精密化を狙う。BL8S1 およびBL6N1において、膜厚の異なるSiO₂の解析を行った。

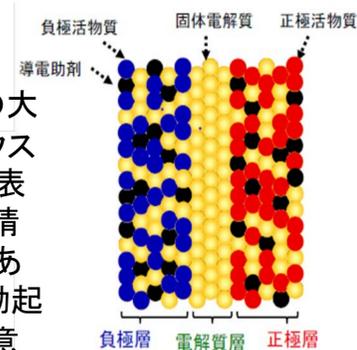
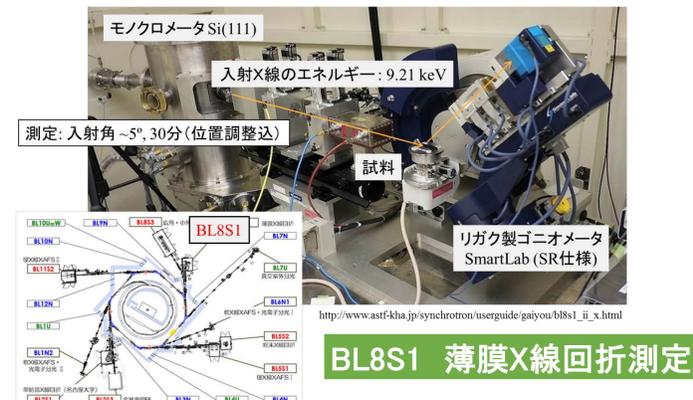
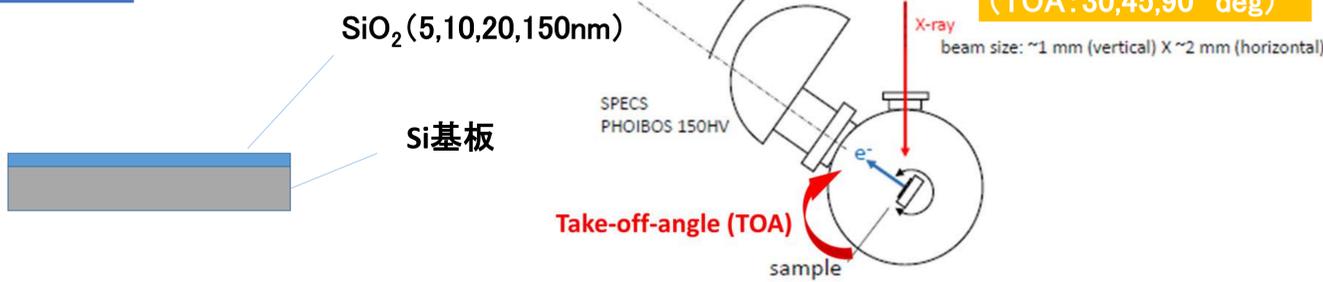
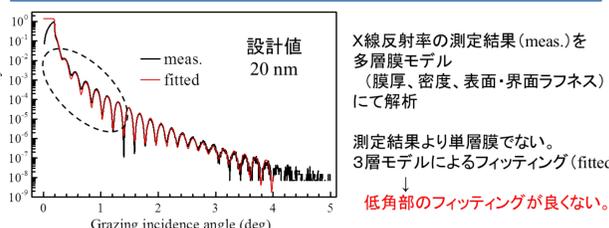


図1 全固体二次電池

結果



X線反射率測定結果: Si 酸化膜 / 膜厚: 20 nm 狙い

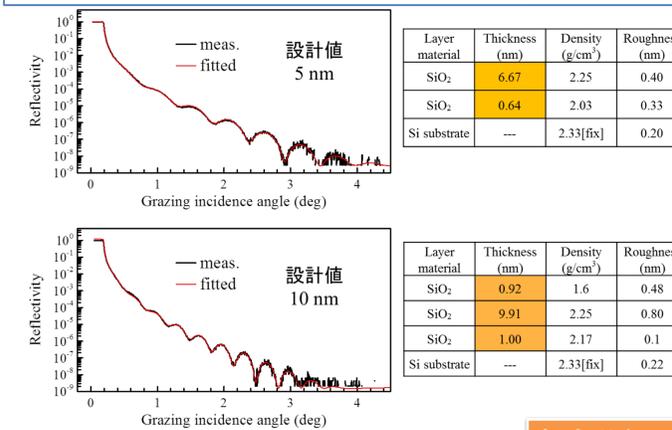


3層モデルによるフィッティング結果*

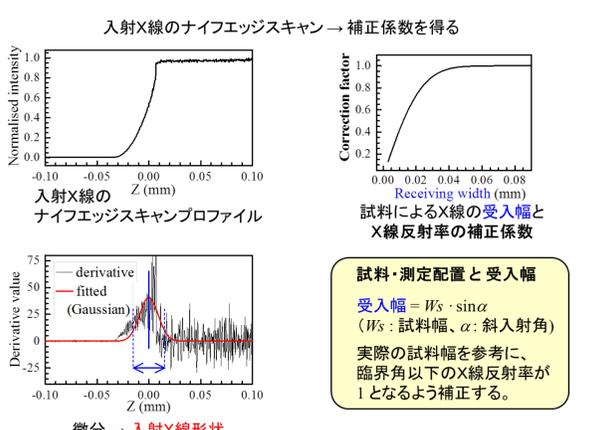
Layer material	Thickness (nm)	Density (g/cm ³)	Roughness (nm)
SiO ₂	0.59	1.94	0.26
SiO ₂	18.95	2.28	1.02
SiO ₂	1.33	1.59	0.33
Si substrate	-	2.33[fix]	0.21

*リガクX線反射率解析ソフトによる

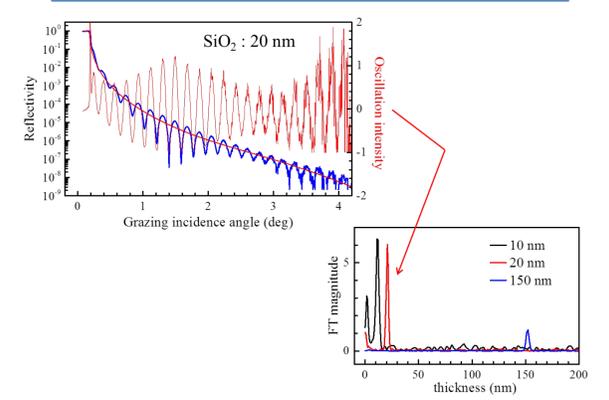
X線反射率測定結果: Si 酸化膜 / 膜厚: 5 nm, 10 nm 狙い



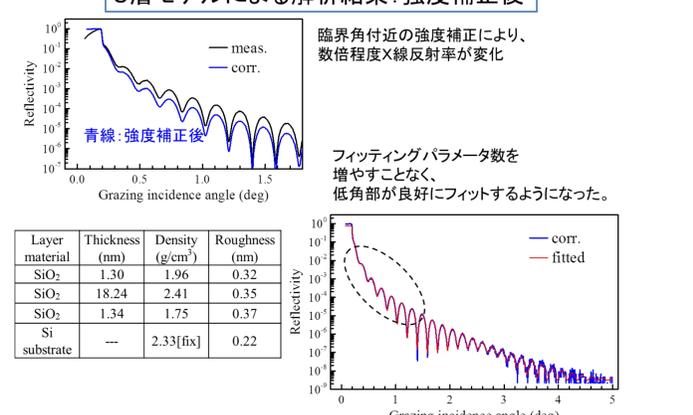
強度補正手順



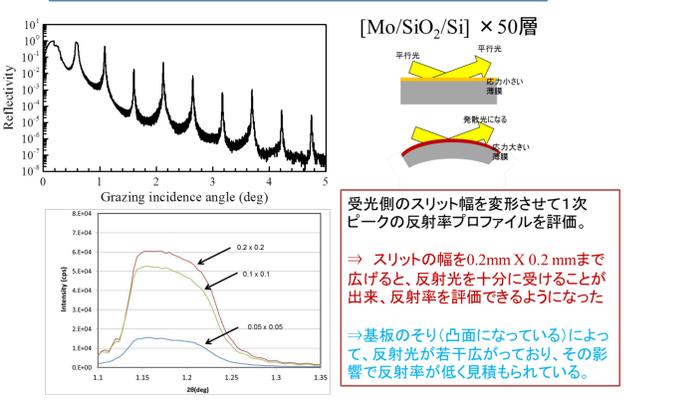
X線反射率における振動成分からの膜厚の抽出



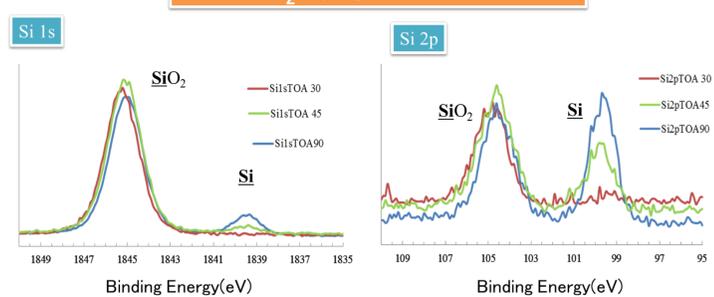
3層モデルによる解析結果: 強度補正後



多層膜Mo/Si ML (厚み 0.6mm)のX線反射率

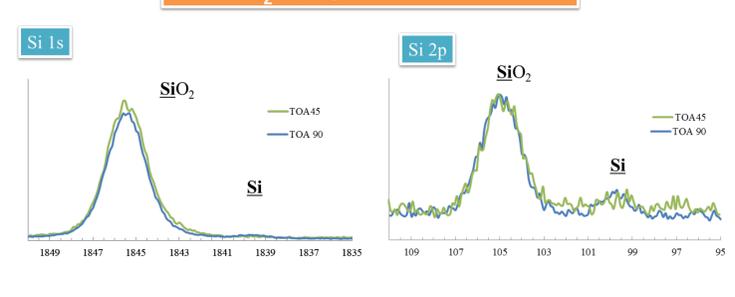


角度分解XPS測定 (X-ray:3KeV)
SiO₂ 膜厚: 5nm → 7nm



- ◆ Si 1s: TOA45-90 → 基板/酸化膜界面情報
TOA30 → 酸化膜の情報
- ◆ Si 2p: TOA90 → 基板/酸化膜界面情報 & 基板情報
TOA45 → 基板/酸化膜界面情報
TOA30 → 酸化膜の情報

角度分解XPS測定 (X-ray:4KeV)
SiO₂ 膜厚: 10nm → 12nm



- ◆ Si 1s: TOA90 → 基板/酸化膜界面情報
TOA45 → 酸化膜の情報
- ◆ Si 2p: TOA90 → 基板/酸化膜界面情報
TOA45 → 酸化膜の情報

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測定における角度分解測定及びBL8S1の反射率測定による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(測定条件)が得られた。