

全固体電池のXAFS解析



物性・化学解析部
担当：○伊藤 孝憲、苑 秋一
t-ito@nissan-arc.co.jp
2022.04.26

内容

1. 全固体電池

- 重点項目、課題
- 試作
- 性能、測定電極
- 分析手法

2. 軟X線XAFS

- 硬X線XAFSと軟X線XAFS
- 軟X線XAFSの測定法

3. 結果

- 正極材料Li (Ni,Co,Mn) O₂ : Ni, Co, Mn L-edge
- コート材料LiNbO₃ : Nb, M-edge
- 硫黄系固体電解質 : S, K-edge

4. まとめ

軟X線XAFS：硬X線XAFS比較

■ 軟X線XAFSでは軽元素、表面が観測可能

硬X線XAFS

特徴

- X線のエネルギーが高い
2000eV以上
- 透過X線を検出
- 蛍光X線を検出



特徴を活かした分析

- 遷移金属の化学状態の分析
- 4p電子状態の分析
- 理想的なスペクトル
- *in situ*、*Operando*測定

軟X線XAFS

特徴

- X線のエネルギーが低い
200~2000eV
- 電子を検出
- 蛍光X線を検出



特徴を活かした分析

- 軽元素の化学状態の分析
- 遷移金属のd電子状態の分析
- 表面の分析
- 絶縁体の分析、深さ方向の分析

軟X線XAFS：測定法

■ 全固体電池は非暴露対応が必須

- ・ 非暴露下での試料準備
グローブボックス内で全固体電池を解体し、トランスファーベッセルに導入し、あいちSRに送付

- ・ BL1N2、BL6N1に導入

- ・ 測定条件

BL1N2

- ・ Ni, Co, Mn, L-edge
- ・ Nb, M-edge

BL6N1

- ・ S, K-edge

真空下

30分/1測定



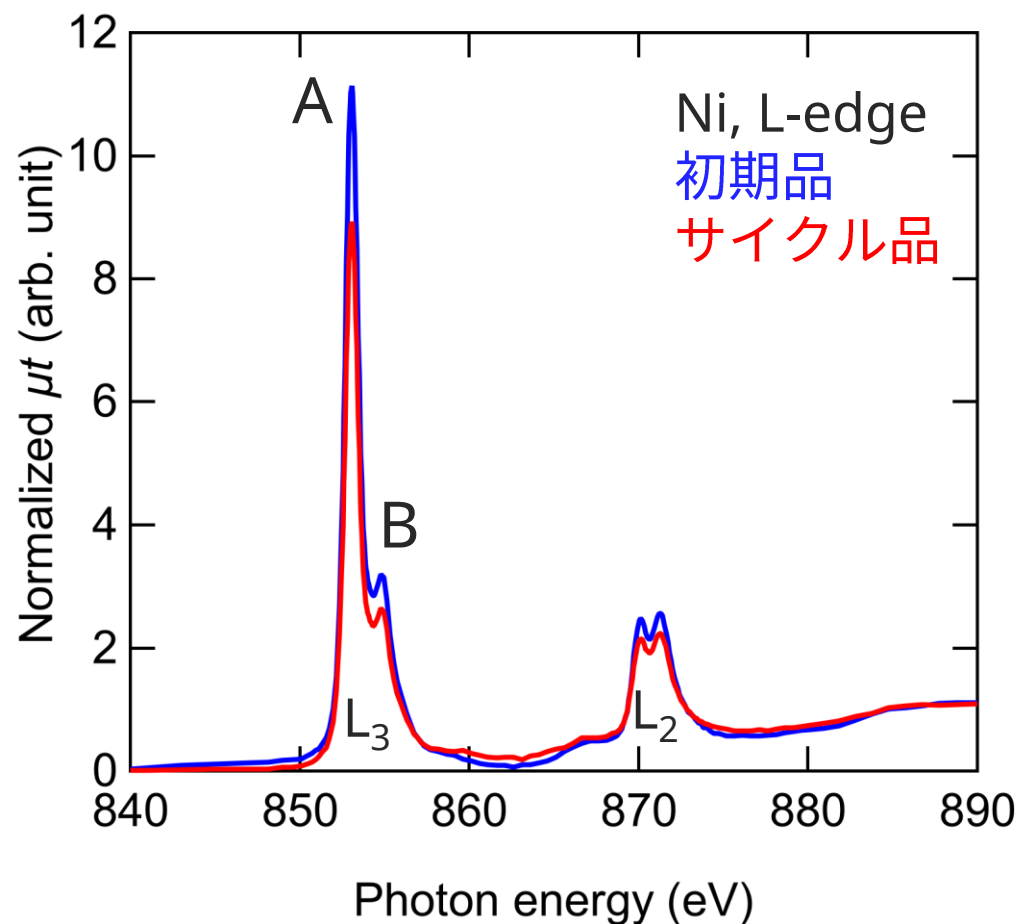
トランスファーベッセル

あいちSRホームページから

※今回、硫黄系固体電解質中のBrの揮発が問題となった。

結果・正極材料：Ni, Co, Mn L-edge

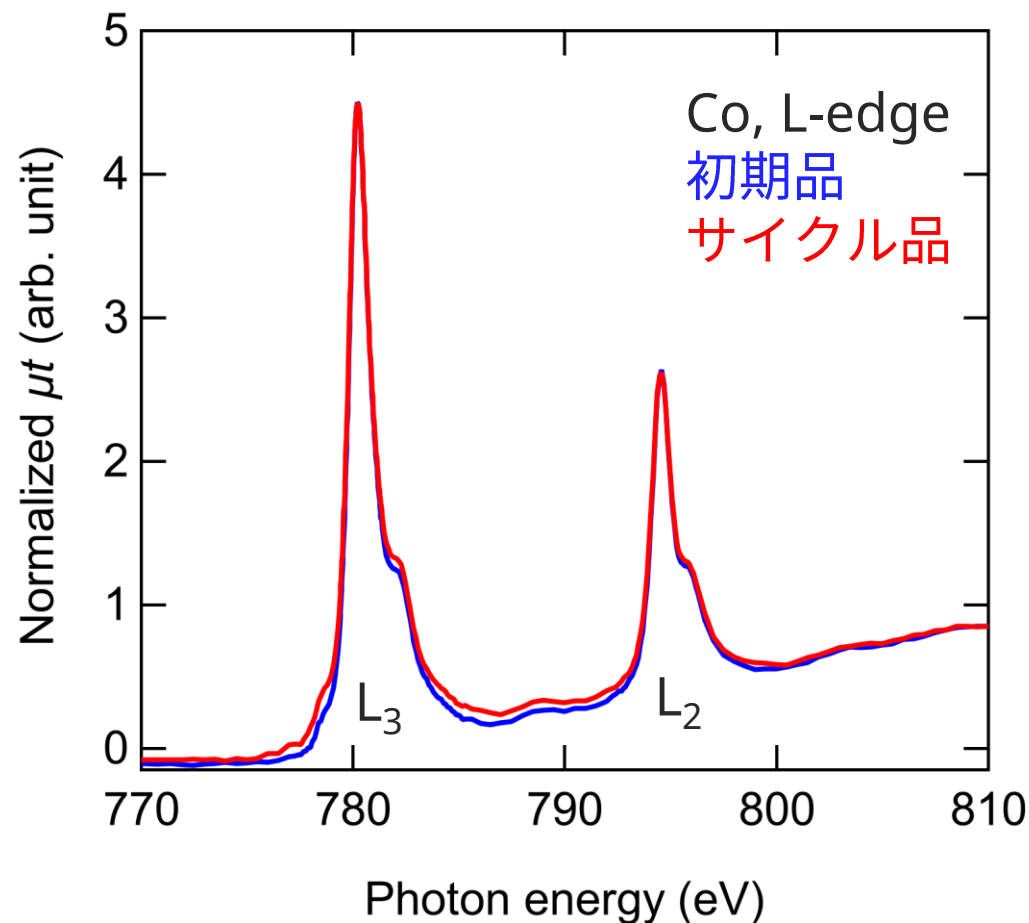
■ Ni, L-edge サイクル品のNiの価数が増加



- 初期品、サイクル品共にNiの価数は2価数に近い。
- A/B強度比
サイクル品<初期品
→サイクル品の方が価数が高い。
→Liが正極材料に戻ってない。
- 初期品よりサイクル品のピーク強度小さい。
→NiO₆対称性低下、歪増加、アモルファス化など

結果・正極材料：Ni, Co, Mn L-edge

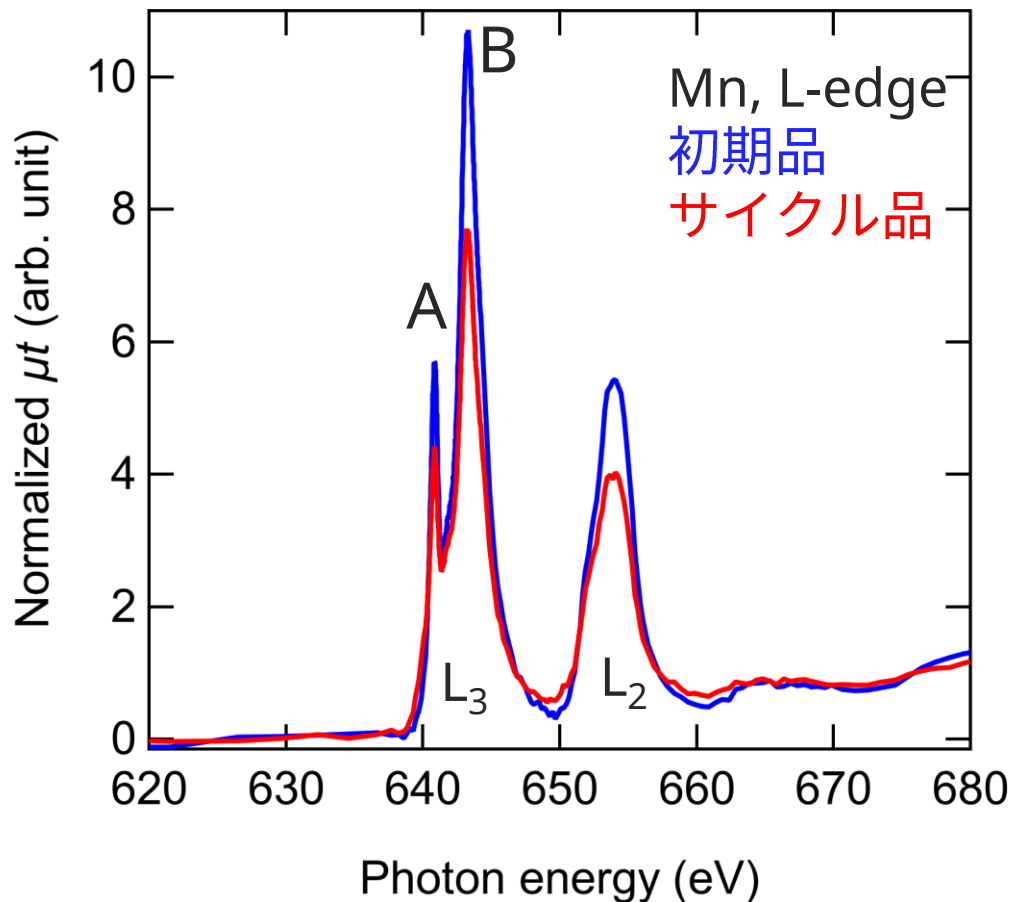
■ Co, L-edge 初期品、サイクル品と変化がない。3価に近い。



- 初期品、サイクル品共にNiの価数は3価数に近い。
- 初期品、サイクル品ともスペクトル形状が変化しない。
→ サイクルでCo価数変化なし。
- 初期品とサイクル品のピーク強度変化なし。
→ CoO_6 対称性、歪み等変化なし

結果・正極材料：Ni, Co, Mn L-edge

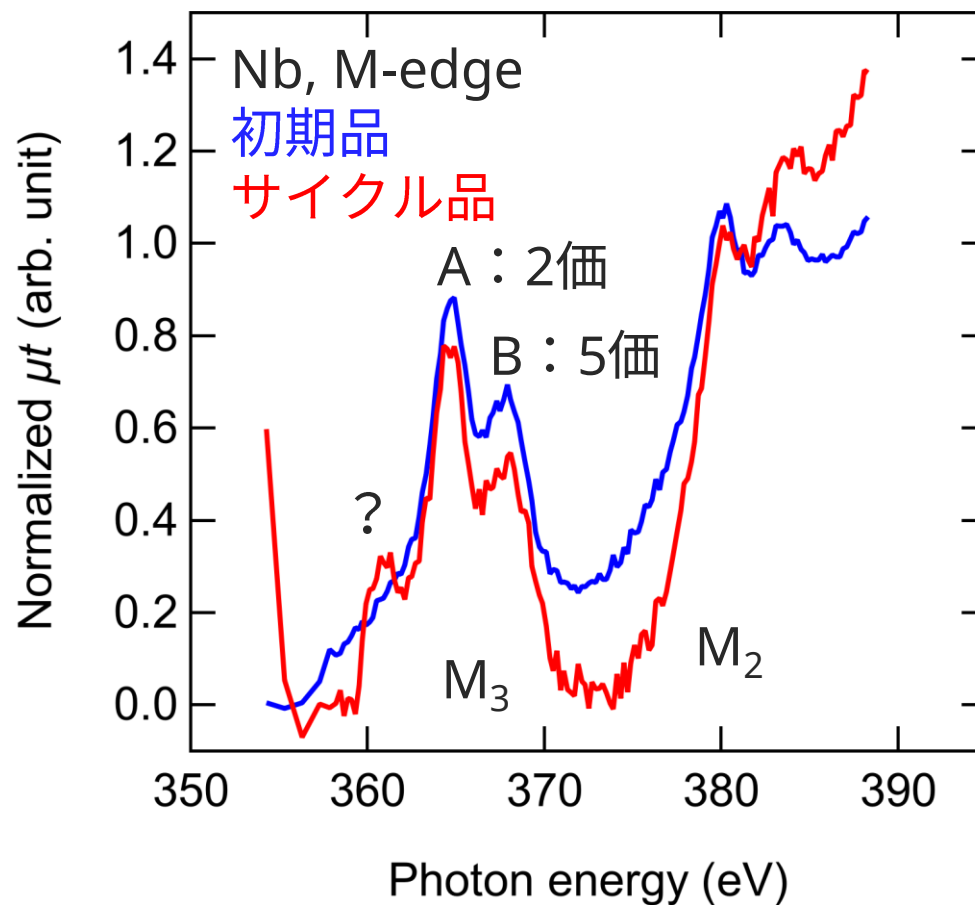
■ Mn, L-edge サイクル品の方が価数が低い。



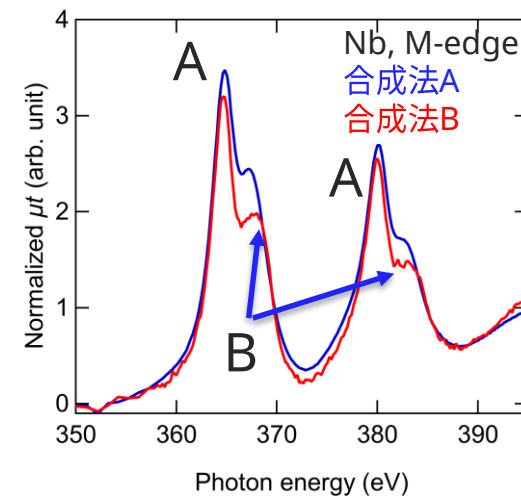
- 初期品、サイクル品共にNiの価数は4価数に近い。
- A/B強度比
サイクル品 > 初期品
→ サイクル品の方が価数が低い。
- 初期品よりサイクル品のピーク強度小さい。
→ MnO₆ 対称性低下、歪増加、アモルファス化など

結果・コート材料LiNbO₃：Nb M-edge

■ Nb, M-edge Nbの5価数に近い。測定法の改善が必要



- 初期品、サイクル品共にNbの価数は5価数に近い。
- コート層が薄く、他元素高次光から測定方法の改善が必要
→ NbO₆対称性低下、歪増加、アモルファス化など

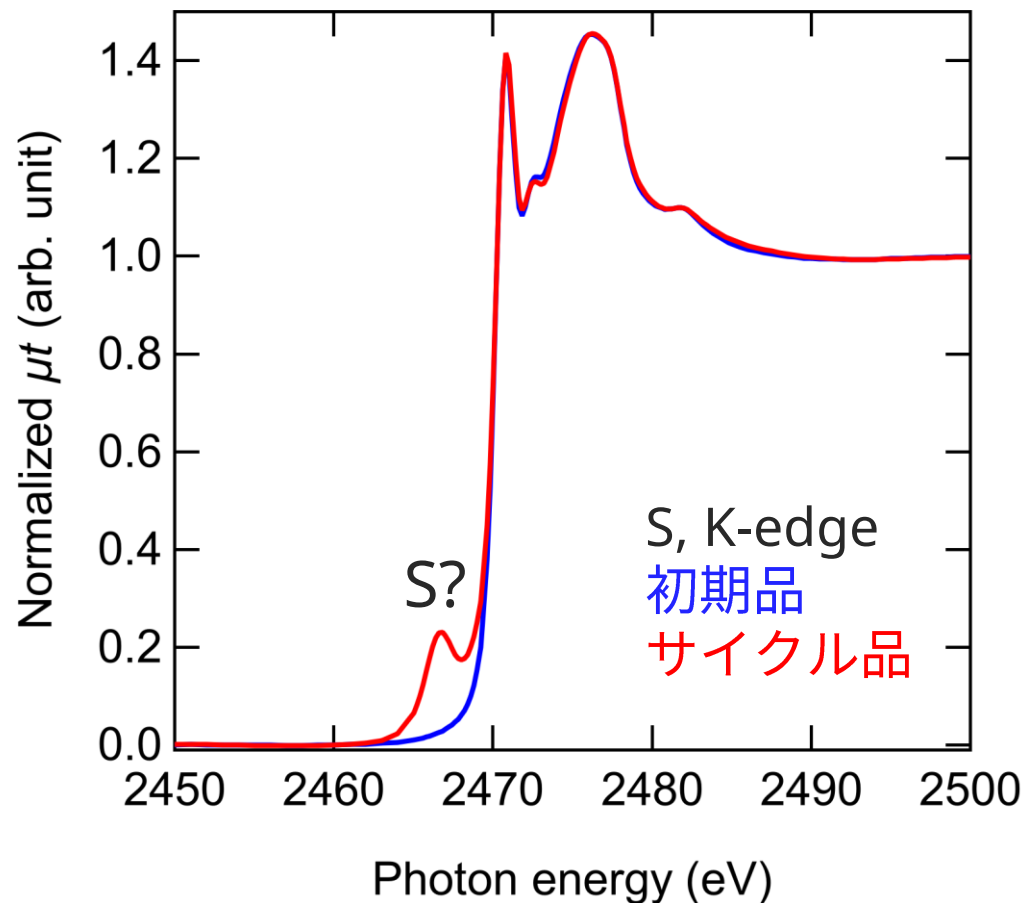


- 価数、結晶性、対称性変化の議論可能
- A、Bピークより価数議論可能

LiNbO₃のNb, M-edge XANES

結果・硫黄系固体電解質：S K-edge

■ S, K-edge サイクル品でS単体ピークの可能性あり



- サイクル品にてプレエッジにS単体らしきピークを確認。今後調査
- 初期品、サイクル品でNEXAFSの変化なし。硫黄系固体電解質の変化はないと推定

まとめ

■ 軟X線XAFSは全固体電池の分析に有用

➤ 正極材料

Ni, Co, Mnの正極材料表面の価数変化を議論可能

➤ コート材料

コート材料である LiNbO_3 のNbの価数を議論可能。測定法の改善が必要

➤ 硫黄系固体電解質

硫黄系固体電解質中の硫黄の状態を議論可能。Brなどの揮発成分が含まれる場合の測定法の改善が必要

今後の課題

- ・ XAFS全体であるが定量的な解析手法の開発
- ・ *in situ*、*Operando* 測定の可能性

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。