



全固体リチウム二次電池の低抵抗界面の微構造解析

入山 恭寿¹

¹ 名古屋大学工学研究科

1. 背景と研究目的

セラミックスの固体電解質を用いる全固体リチウム二次電池が、次世代二次電池として期待されている。全固体二次電池の課題の一つは出入力密度の向上であり、その抵抗因子の一つが電極/固体電解質の界面抵抗である。この界面抵抗を飛躍的に低減できる材料として、リチウムを含有するリン酸系材料が注目されている。申請者は、5V 正極である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM) とガラス電解質の界面を構築し、低抵抗な界面抵抗が実現する系を見いだした。しかし、この界面で低抵抗が実現するメカニズムの詳細が明らかではない。XPS を用いて界面近傍の元素の電子状態の深さ方向の状態を計測できれば、微構造と界面抵抗との相関に関する知見が得られると考え、本実験を行った。

2. 実験内容

測定には BL6N1 の光電子分光装置を用いた。試料は Al_2O_3 単結晶基板上に PLD 法を用いて LNM 薄膜電極を作成し、その上に Li、P、O 等の軽元素を中心的に含む固体電解質 (SE) を 2 nm 程度形成した電極/固体電解質積層体を用いた。なお、あらかじめ研究室では界面抵抗が低減する固体電解質 (SE1) と、界面抵抗が低減しない固体電解質 (SE2) を作製し、それらの電気化学的評価を行っている。入射エネルギーを 3 keV に固定し、固体電解質を被覆した LNM 薄膜の XPS 計測を行い、被覆された LNM 膜表面の情報を得た。なお、固体電解質及び電極薄膜は大気中で不安定のため、研究室で大気開放することなく調整した試料をトランスファーベッセルを用いてあいち SR まで搬送し、大気に曝すこととなる装置内に試料を設置した。測定は真空中で行った。

3. 結果および考察

LNM、SE1、SE2、及びその積層体試料表面からはいずれも炭素の $\text{C}1s$ ピークが観測され、このピークを 285 eV に固定してピーク位置を補正した。LNM に含まれる Mn からは $2P_{1/2}$ 、 $2P_{3/2}$ のピークがそれぞれ 655 eV、642 eV に観測された (Fig.1)。この LNM 薄膜上に SE1 を被覆した試料と SE2 を被覆した試料の Mn のピーク位置を比較した結果、いずれの試料においても低エネルギー側へピークがシフトした。従って、LNM 中の Mn が固体電解質を被覆することでわずかに還元されている可能性がある。このシフト値を比較した結果、 $\text{SE1} < \text{SE2}$ となった。界面抵抗が大きな SE2 の方が Mn の還元がより進行していると考えられる。Ni についても同様な傾向が認められた。LNM 上に SE1、SE2 を被覆すると、部分的に固体電解質から電極側に Li が挿入され、これに起因した LNM 薄膜電極の構造変質が生じている可能性が考えられ、これが両者の界面抵抗と相関している可能性がある。今回は測定時間の都合で計測できなかったが、酸素についても同様な計測を行う今後行う予定である。

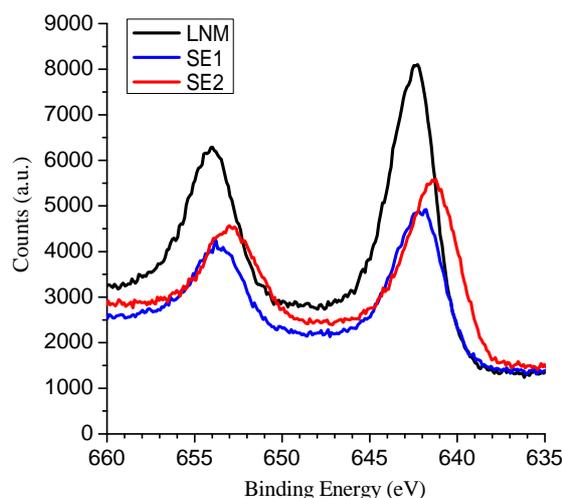


Fig.1 LNM 薄膜 (黒)、SE1 被覆 LNM (青)、SE2 被覆 LNM (赤) の Mn2p スペクトル。